PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XXII MAJ 1938 5

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

Ekstrakcja drewna zapomocą jednoetylowego eteru glikolu*)

L'extraction du bois par l'éther monoéthylique du glicol

W. DOMINIK i M. HAUS

Zakład Chemii Nieorganicznej S. G. G. W.—Oddział Technologii Chemicznej Drewna

Nadeszło 10 lutego 1938

Gotowanie drewna zapomocą rozpuszczalników organicznych.

Sposoby rozgotowywania drewna na celulozę zapomocą rozpuszczalników organicznych, przy których lignina przechodzi do roztworu, nie znalazły jeszcze dotychczas praktycznego zastosowania. Wyłoniły się one głównie z prac badawczych nad ligniną, zmierzających do wyosobnienia jej z drewna w stanie możliwie mało naruszonym.

Ogólnie biorąc możnaby sposoby te podzielić na następujące dwie klasy:

1) Gotowanie za pomocą czystych rozpuszczalników z dodatkiem mniejszej lub większej ilości kwasu mineralnego pod zwykłym ciśnieniem.

2) Gotowanie za pomocą mieszaniny rozpuszczalnika z wodą bez dodatku kwasu mineralnego pod zwiększonym ciśnieniem.

W większości przypadków rozpuszczalnikami użytymi do gotowania były alkohole, dalej fenole, w ostatnich jednak latach próbuje się stosować rozpuszczalniki o najrozmaitszej funkcji chemicznej.

Wyosobnienie ligniny z drewna zwilgoconego uprzednio „nawpół stężonym" (około 20%-owym) kwasem solnym zapomocą gotowania z alkoholem etylowym zapoczątkowali I. Grüss[4]), A. Friedrich i I. Diwald[2]), a rozwinął następnie O. A. Müller[5]). I. Lemmel[18]) zastosował zamiast alkoholu etylowego acetylo-octan etylu. „Alkoholizę" drewna zapomocą rozcieńczonych roztworów (około 1 n) kwasu solnego w alkoholu etylowym przeprowadzają P. Klason[2]), B. Holmberg i S. Runius[6]), E. Hägglund i H. Urban[7]); ostatni przeprowadzili również alkoholizę zapomocą alkoholu amilowego i butylowego.

T. Kleinert i K. Tayenthal[8]) gotują drewno z mieszaniną 1:1 alkoholu etylowego i wody bez dodatku kwasów pod zwiększonym ciśnieniem (w ok. 180°). Celuloza otrzymana przy tym z wydajnością 42 46% zawiera według autorów 89% α—celulozy, 1—6% ligniny, 4—9% pentozanów. S. I. Aronowsky i R. A. Gortner[9]) postępując metodą Kleinerta i Tayenthala wykonali gotowania z całym szeregiem rozpuszczalników (wodą, alkoholem metylowym, etylowym, propilowym, butylowym, amilowym, dioksanem, glikolem, gliceryną, glukozą, mannitem, mocznikiem), przy czym najlepszą okazała się mieszanina wody z alkoholem n-butylowym, przy pomocy której z drzazgi drewna osikowego gotowanej przez 4 godziny w 186°, zdołali oni uzyskać 50,1% celulozy o zawartości 96% celulozy Crossa i Bevana, 85,6% α-celulozy, 5,6% pentozanów, 2,8% ligniny.

Osobną grupę stanowią metody wyosabniania ligniny z drewna przez gotowanie z alkoholami dwu- i trój-wodorotlenowymi, głównie gliceryną, glikolem etylenowym w obecności bardzo małych ilości kwasu nieorganicznego głównie solnego (0,05÷0,2%) opracowane przez H. Hibberta i H. J. Rowleya[10]) (gliceryna, chlorohydryny, glikol+0,02% J), H. Hibberta i L. Mariona[11]) (glikol, metyloglikol+0,1% HCl), B. Rassowa i H. Gabriela[13]) (glikol+0,025÷0,06% HCl), Wedekinda i Schike'a[18]) (etery wyższych alkoholi, octan metyloglikolu+HCl).

O. Engel i E. Wedekind[17]) [2]) zalecają rozgotowywać drewno z dioksanem w obecności małych dodatków (ok. 1%) kwasu solnego w 80÷100°. Celuloza z buka uzyskana tą drogą z wydajnością około 40% zawierała według Wedekinda[18]) 87% α-celulozy, 0,3% ligniny, 4,3% pentozanów. Według Sembritzkiego[19])

*) Praca subwencjonowana przez fundusz stypedialny im. F. Wiślickiego.

jednak uzyskuje się tą drogą tylko 32÷39% celulozy o zawartości 67÷77% α-celulozy. N. I. Nikitin i J. M. Orłowa, gotowali trociny świerkowe z ośmiokrotną ilością dioksanu wobec 0,12% HCl w 90—95° i po 22 godzinach otrzymali 67,5% pozostałości drzewnej o zawartości 18,0% ligniny i 7,9% pentozanów. Wydajność pozostałości (surowej celulozy) przy stężeniu HCl=0,75% wynosiła po 4½ godz. 44,3%.

N. I. Nikitin i T. J. Rudnewa[24]) wyosobnili ligninę z drewna zapomocą tlenku etylenu w obecności ługu. Jak wskazują jednak prace P. Szorygina i I. Rymaszewskiej[22, 52]) oraz Nikitina, tlenek etylenu wchodzi w reakcję z celulozą (zmerceryzowaną), dając rozpuszczalny w wodzie związek typu $R.OCH_2—CH_2OH$. Nikitin[3]) próbował również wyosobnić ligninę z drewna zapomocą benzaldehydu.

Wyosobnienie ligniny z drewna za pomocą fenolu zapoczątkował A. Hillmer[2]). Delignifikacja zachodzi przy temperaturze 180°. Mały dodatek (1%) HCl obniża tak silnie temperaturę delignifikacji, że już w 80÷90° większa część ligniny przechodzi po ½ godzinie z trocin świerkowych do roztworu.

Podobne jak fenol działają na ligninę rezorcyna, krezole i inne pochodne jedno- i dwuatomowych fenoli.

Sposób delignifikacji za pomocą fenolu obszernie badany przez Fuchsa[3]) [15]), Wedekinda[1]), Freudenberga i innych chroniony w licznych patentach nie znalazł jednak dotychczas realizacji fabrycznej. Delignifikację juty na gorąco przy pomocy kreozotu bukowego przeprowadza Chowdyry[32]).

Proces przechodzenia do roztworu ligniny z drewna lub czystej ligniny (np. ligniny Willstättera) zachodzący podczas gotowania z rozpuszczalnikami organicznymi jest jeszcze mało wyjaśniony. Wyłania się tutaj zasadnicza trudność: słaba znajomość budowy ligniny. Najczęściej próbowano właśnie na podstawie analizy produktów ligninowych, tą drogą otrzymanych, wyjaśnić budowę ligniny, wielkość jej cząsteczki, i związek z celulozą w drewnie.

Wysuwane bywa przypuszczenie, że zachodzi tu rozpuszczanie koloidalne. Według T. Kleinerta i K. Tayenthala[8]) proces „ekstrakcji" zapomocą mieszaniny alkoholowo-wodnej polegać ma na hydrolitycznym działaniu wody i dyspergującym działaniu alkoholu. W przypadku stosowania bezwodnych rozpuszczalników, lecz z dodatkiem kwasu mineralnego, ten ostatni odgrywa rolę czynnika hydrolitycznego. Hipoteza rozpuszczania koloidalnego ligniny nie jest jednak przekonywująca.

Liczne badania doprowadziły do wniosku, że przy gotowaniu drewna lub czystej ligniny z rozpuszczalnikami organicznymi, lignina przechodzi w większości wypadków do roztworu w postaci związku z użytym rozpuszczalnikiem. Stąd też mówi się o metylo-ligninie, glikolo-ligninie, fenolo-ligninie. Gotowanie drewna z rozpuszczalnikami organicznymi mogłoby więc nie być zwykłym procesem ekstrakcji ligniny, lecz mogłoby być związane z reakcją chemiczną.

Jeżeliby nawet tak było w rzeczywistości to rodzaj połączenia ligniny z rozpuszczalnikiem nie jest jeszcze w całości wyjaśniony. Najczęściej rozważane są możliwości połączenia w formie eteru (reakcja grup hydroksylowych ligniny), acetalu (reakcja grupy karbonilowej ligniny) lub kondensacji typu $C_6H_5 . CH_2OH + C_6H_6 = C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5 + H_2O$.

Także stosunki stechiometryczne ewentualnego połączenia nie są całkowicie wyjaśnione. Naogół jednak twierdzi się, że na cząsteczkę ligniny o ciężarze cząsteczkowym 800—900 [12, 14]) przypada cząsteczka rozpuszczalnika.

Z ekstraktu wyosabnia się ligninę względnie jej pochodną przez traktowanie wodą, eterem, benzyną. Lignina tą drogą otrzymana posiada odmienne własności od ligniny wyosobnionej zapomocą stężonych kwasów mineralnych (np. ligniny Willstättera). Rozpuszcza się w bardzo wielu rozpuszczalnikach organicznych. Wykazuje wyraźne własności fenoli, więc nie rozpuszcza się w roztworze sody, natomiast bardzo łatwo przechodzi do roztworu rozcieńczonego (1%) ługu sodowego, z którego z powrotem wytrąca się kwasem mineralnym. Wysuszona w niższej temperaturze ma wygląd szarobrunatnego proszku, w wyższej temperaturze (130—180°) topi się na czarną masę. Własności te są wspólne dla lignin otrzymanych zapomocą najrozmaitszych rozpuszczalników, więc np. fenoli, alkoholi jednoatomowych, glikoli, eterów glikoli, dioksanu.

Zaletą gotowania drewna zapomocą rozpuszczalników organicznych jest możliwość odzyskania 100% drewna w postaci mniej lub więcej wartościowych produktów chemicznych. Za dodatnią stronę uważać należy również możliwość przeprowadzenia procesu gotowania pod zwykłym ciśnieniem.

Wadą metod stosujących dodatek kwasu mineralnego jest zachodzący równocześnie w czasie gotowania częściowy rozkład celulozy. Według Hibberta i Mariona[11]) przy traktowaniu drewna glikolem w 100÷103° wobec dodatku HCl lignina i celuloza rozpuszczają się z drewna z jednakową szybkością. Według Kleinerta i Tayenthala[8]) przy gotowaniu drewna pod

ciśnieniem w 180° mieszaniną alkoholowo-wodną już kwasowość (pochodząca od kwasów nieorganicznych) powyżej 0/004 *n* narusza w sposób widoczny celulozę. Warto tu również zaznaczyć, że najwyższa kwasowość jaką stosuje się przy gotowaniu kwaśnym siarczynem odpowiada $pH=1{,}5$. Nie ulega jednak wątpliwości, że przez dobór odpowiednich warunków procesu powinno się brak ten zredukować do rozmiarów dopuszczalnych.

Poważną wadą mogą być straty stosunkowo drogich rozpuszczalników. To też zastosowanie praktyczne będą mogły znaleźć przede wszystkim te rozpuszczalniki, które dadzą się zregenerować z możliwie małymi stratami, a które pozwalają na możliwie szybką ekstrakcję przy niskiej temperaturze i przy małym stężeniu kwasu.

Opis prób gotowania drewna z kilkoma rozpuszczalnikami organicznymi.

Jako próby wstępne wykonano gotowania z alkoholem butylowym, dioksanem i jednoalkilowymi eterami glikolu. Do gotowania użyto drzazg z ekstrahowanej karpiny sosnowej i trocin bukowych, odpowiednio przesianych, ze strefy bielowej. Wilgotność drzazg wynosiła 9,6%, trocin—9,1%. Waga drewna użytego do próby: 10 g; waga rozpuszczalnika: 80 g; dodatek bezwodnego HCl w stosunku do wagi rozpuszczalnika: 0,3%.

Gotowanie wykonywano w kolbach szklanych z doszlifowaną chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej. Temperatura rozpuszczalnika podczas gotowania wynosiła 91÷93°. Wyniki podano w tablicy 1.

TABLICA 1.

Nr. kolejny gotowania	Rodzaj drewna	Nazwa rozpuszczalnika	Czas gotowania godz.	Wydajność „surowej celulozy" w stosunku do suchej masy drewna	Opis pozostałego drewna po gotowaniu (t. zw. „surowej celulozy")
1	drzazgi z ekstrahowanej karpiny sosnowej	Alkohol butylowy 98%-owy	16	69,3%	twarde, czerwone
2		dioksan	16	55,0%	słabo rozgotowane, brązowe
3		metyloglikol	16	58,5%	nawpół rozgotowane, żółte
4		etyloglikol	16	45,2%	rozgotowane, żółte
5	trociny bukowe	dioksan	16	46,8%	żółte
6		etyloglikol	8	50,8%	jasno-szare

Jak widać z użytych rozpuszczalników najsilniejszym w działaniu okazał się etyloglikol czyli eter jednoetylowy glikolu. To też dalsze próby wykonano tylko z tym rozpuszczalnikiem.

Za „surową celulozę" przyjęto nierozpuszczalną pozostałość drewna (po gotowaniu) dokładnie przemytą użytym do gotowania rozpuszczalnikiem, następnie alkoholem etylowym i wysuszoną do stałej wagi przy 105°.

Za „surową ligninę" przyjęto pozostałość otrzymaną z roztworu (ekstraktu) po odparowaniu rozpuszczalnika i wysuszeniu w temperaturze o 5° wyższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika t. j. 139÷140°. Suma surowej celulozy i surowej ligniny przewyższała o 1÷3% wagę suchej masy użytego drewna. Ten przyrost masy mógł równie dobrze pochodzić od zatrzymanego rozpuszczalnika jak od częściowej hydrolizy.

Surowa celuloza otrzymana z karpiny rozgotowanej zapomocą etyloglikolu (gotowanie nr. 4) zawierała 84,1% celulozy Crossa i Bevana, a 67,7% czystej celulozy, otrzymanej jako pozostałość po hydrolizie celulozy *C.* i *B.* zapomocą 10% kwasu solnego. Surowa celuloza otrzymana z trocin bukowych gotowanych z tym samym rozpuszczalnikiem, zawierała 83,9% celulozy *C.* i *B.* Widać stąd, że etyloglikol działa wyraźnie selektywnie, powodując koncentrowanie się celulozy w pozostałości.

Opis prób gotowania drewna sosnowego z etyloglikolem.

W dalszym ciągu wypróbowano wartość dodatku innych kwasów poza solnym, którego stosowanie w praktyce mogłoby być niewygodne ze względu na korozję aparatury. Dla orientacji wykonano również gotowania drewna z samym etyloglikolem i wobec dodatku niewielkich ilości ługu sodowego. Z prób tych okazało się, że przy gotowaniu z samym etyloglikolem jak i wobec dodatku alkaliów „ekstrakcja" prawie zupełnie nie zachodzi. Tak samo nikły efekt uzyskuje się przy gotowaniu z dodatkiem kwasów: azotowego lub szczawiowego, które re nadomiar ulegają podczas gotowania silnemu rozkładowi. Natomiast kwas siarkowy użyty jako katalizator dał wyniki dodatnie. Resztę prób wykonano przeto z dodatkiem kwasu siarkowego.

Do gotowania brano trociny sosnowe i drzazgi sosnowe, a dla porównania także osikowe i wierzbowe o wymiarach 20 · 20 · 3 mm. Wilgotność trocin wynosiła 11,2%, wilgotność drzazg—13,5%, waga etyloglikolu — 80 g na 10 g drewna. Roztwór utrzymywano w czasie gotowania przy słabym wrzeniu. Temperatura roztworu podczas gotowa-

nia wynosiła 123°. Miarą stopnia rozgotowania drewna było zabarwienie ekstraktu (który przy dostatecznym rozgotowaniu drewna przyjmował barwę czarną) i wzrost ciężaru właściwego rozpuszczalnika. Po skończeniu procesu gotowania przemywano wyekstrahowaną pozostałość etyloglikolem a następnie już nie alkoholem lecz wodą i oznaczano jej wydajność przez suszenie do stałej wagi przy 105°. Drzazgi gotowane z dodatkiem kwasu siarkowego zmiękły przy gotowaniu na tyle, że łatwo, przy ugniataniu, rozdzielały się na włókna. Wyniki gotowania z etyloglikolem podano w tablicy 2.

Analiza wyników podanych w tablicy 2 doprowadza do następujących wniosków:

1) Dla rozgotowywania drewna z etyloglikolem wobec kwasu siarkowego zawartość tego kwasu nie może opaść poniżej pewnego minimum.

Przy zawartości popiołu w trocinach wynoszącej 0,25% koncentracja kwasu siarkowego w etyloglikolu (przy stosunku etyloglikolu do drewna=8 : 1), niezbędna do neutralizacji popiołu, powinna wynosić 0,04%. Przy użyciu roztworu 0,05%, koncentracja czynnego kwasu siarkowego wynosiła więc tylko 0,01%, koncentracja ta okazała się niedostateczna. Wobec dodatku 0,10% H_2SO_4 (nr. 13) pozostałość po tym samym czasie (10 godzin) gotowania wynosiła już tylko 52,9% (w porównaniu z 96,7% przy gotowaniu nr. 12).

Z porównania gotowania nr. 9 (stężenie 1%, czas 4 godz., wydajność 39,1%) z gotowaniem nr. 10 (stężenie ½%, czas 2 godz., wydajność 46,3%) wynika, że zbytnie zwiększenie koncentracji kwasu jest również niecelowe. Wyraźniej widać to przy porównaniu gotowań nr. 16 (stężenie 0,3%, czas 8 godz., wydajność 51,3%) nr. 17 (stężenie 0,6%, czas 8 godz., wydajność 49,0%) i nr. 18 (stężenie 0,9%, czas 8 godz., wydajność 48,3%): trzykrotne zwiększenie koncentracji wpłynęło tylko w nieznacznym stopniu na rozgotowanie drewna.

Za optymalną należy uważać koncentrację kwasu siarkowego ok. 0,2%.

2) Gotowania nr. 15 i 16 wskazują, że wynik ekstrakcji zależny jest (w pewnych warunkach) od iloczynu czasu i stężenia.

3) „Ekstrakcja" trocin zachodzi znacz-

TABLICA 2

Nr. kolejny gotowania	Rodzaj drewna	Stosunek wagi etyloglikolu do drewna	Nazwa dodatku	Stężenie dodatku w stosunku do wagi etyloglikolu %	Czas gotowania godz.	Zmiana kwasowości (zasadowości) po gotow. w porównaniu ze stanem przed gotow. %	Wydajność pozostałej masy t. zw. surowej celulozy %
7	trociny z drewna sosnowego z sinizną	8 : 1	HNO_3	0,50	4	— 42,0	99,9
8	trociny z drewna sosnowego z sinizną	8 : 1	„	2,00	8	— 75,0	97,2
9	trociny z drewna sosnowego z sinizną	8 : 1	H_2SO_4	1,00	4	+ 6,5	39,1
10	trociny z drewna sosnowego z sinizną	8 : 1	„	0,50	2	+ 2,3	46,3
11	trociny z drewna sosnowego z sinizną	8 : 1	$(COOH)_2$	1,30	8	— 62,0	97,7
12	trociny z drewna sosnowego z sinizną	8 : 1	H_2SO_4	0,05	10	+ 60,0	96,7
13	trociny z drewna sosnowego z sinizną	8 : 1	„	0,10	10	+ 4,0	52,9
14	trociny z drewna sosnowego żywicznego	4 : 1	„	0,15	22	—	61,1
15	drzazgi z drewna sosnowego żywiczn.	8 : 1	„	0,12	22	—	52,9
16	„ „ „ „	8 : 1	„	0,30	8	—	51,3
17	„ „ „ „	8 : 1	„	0,60	8	—	49,0
18	„ „ „ „	8 : 1	„	0,90	8	—	48,3
19	„ „ „ „	8 : 1	$NaOH$	0,25	8	— 92,3	98,9
20	„ „ „ „	8 : 1	„	1.00	8	—114,0	98,3
23	drzazgi z osiki	8 : 1	H_2SO_4	0,20	12	—	43,8
24	drzazgi z wierzby	8 : 1	„	0,20	12	—	43,3

TABLICA 3

Nr. kolejny gotowania	Rodzaj drewna	Stężenie H_2SO_4 w stosunku do wagi etyloglikolu	Czas gotowania	Wydajność surowej celulozy w stosunku do absolutnie suchej wagi drewna	Analiza surowej celulozy — zawartość: ekstraktu benz.-alkoholu. 2:1	celulozy Crossa i Bevana	celulozy Crossa i Bevana bez pentozanów	ligniny	α-celulozy
					w stosunku do surowej celulozy				
					nieekstr.	ekstrahowanej			
		%	godz.	%	%				
	trociny sosnowe z sinizną. . .	—	—	—	3,7	53,2	48,7	28,5	—
9	„ „ „ „ „ . .	1.00	4	39,1	0,9	85,9	83,9	7,6	—
10	„ „ „ „ „ . .	0,50	2	46,3	0,6	80,1	77,5	12,6	—
13	„ „ „ „ „ . .	0,10	10	52,9	0,4	74,7	70,7	17,0	—
	drzazgi sosnowe żywiczne. .				5,2	58,6	53,8	28,4	—
15	„ „ „ „ „ . .	0,12	22	52,9	1,8	79,8	77,0	16,7	—
16	„ „ „ „ „ . .	0,30	8	51,3	1,2	78,2	75,4	17,4	72,2
17	„ „ „ „ „ . .	0,60	8	49,0	1,1	82,8	80,1	13,2	70,2
18	„ „ „ „ „ . .	0,90	8	48,3	1,1	78,0	74,9	19,0	64,4
23	drzazgi z osiki	0,20	12	43,8	—	—	—	1,65, 1,73 } 1,69	87,7, 87,3 } 87,5
24	„ „ wierzby	0,20	12	43,3	—	—	—	3,46, 3,47 } 3,46	75,55

nie energiczniej w porównaniu z ekstrakcją drzazg (por. got. nr. 9 z nr. 18).

4) Zarówno kwas azotowy jak kwas szczawiowy użyte jako katalizatory ulegają przy gotowaniu drewna z etyloglikolem szybkiemu zanikaniu (nr. 7, 8 i 11).

5) Ług sodowy użyty jako katalizator zostaje podczas gotowania szybko zneutralizowany i nie bierze udziału we właściwym procesie ekstrakcji (nr. 19 i 20).

5) Wzrost kwasowości w czasie ekstrakcji przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora należy tłumaczyć przechodzeniem kwasów żywicznych z drewna do roztworu i być może wytwarzaniem się podczas gotowania substancyj o charakterze kwasowym.

Analizę surowej celulozy z gotowania drewna w etyloglikolu wobec H_2SO_4 podano w tablicy 3.

Wyniki podane w tablicy 3 nasuwają następujące wnioski:

1) Gotowanie drewna sosnowego z etyloglikolem wobec H_2SO_4 nie doprowadza do otrzymania czystej celulozy. Nawet gotowanie wobec dużej ilości (1%) H_2SO_4 (przy którym wydajność nierozgotowanej pozostałości wynosiła już tylko 39,1%) zawartość ligniny w pozostałości wynosiła jeszcze 7,6%. Przy łagodniejszych warunkach gotowania (krótszy czas, lub niższa koncentracja) zawartość ligniny w „surowej celulozie" była znacznie wyższa. W gatunach liściastych ekstrakcja ligniny jest znacznie dokładniejsza, a pozostałość można uważać za celulozę.

2) Gotowania drzazg nr. 16, 17, 18 wskazują, że nie jest rzeczą celową dodawanie do etyloglikolu zbyt dużej ilości kwasu: pozostałość po gotowaniu z 0,9% H_2SO_4 zawierała nawet nieco więcej ligniny (19,0%) w porównaniu z pozostałośćią po gotowaniu z 0,3% H_2SO_4 (17,4%) i wykazała przy tym mniejszą zawartość celulozy Crossa i Bevana (74,9% i 75,4%) oraz znacznie mniejszą zawartość α-celulozy (64,4% i 72,2%). Zawartość α-celulozy maleje z wzrostem stężenia kwasu.

Wzrost zawartości ligniny (lub ściślej mówiąc składnika nie hydrolizującego się pod wpływem 72% H_2SO_4) i zmniejszona zawartość celulozy wskazuje na daleko idący proces rozkładu składników węglowodanowych drewna przy gotowaniu z większym dodatkiem kwasu.

3) Porównanie gotowania nr. 15 i 16 i nr. 10 i 13 wskazuje, że dany iloczyn z czasu i stężenia daje w przybliżeniu stały efekt.

4) Zawartość stosunkowo dużej ilości substancji ekstrahujących się mieszaniną benzenu i alkoholu w „surowej celulozie" mogła być spowodowana niedokładnym przemywaniem zapomocą etyloglikolu i wytrącaniem się tych substancyj przy przepłukiwaniu wodą.

Zaznaczyć tu należy, że rozgotowywanie drewna iglastego za pomocą rozpuszczalni-

ków organicznych daje znacznie gorszy efekt w porównaniu z drewnem liściastym, na co zresztą na przykładzie innych rozpuszczalników zwrócili już uwagę Aronowsky i Gortner[9]), Kleinert i Tayenthal[8]) i inni.

Nadomiar drzazgi użyte przez nas do gotowania pochodziły z sosny drobnosłoistej o dużej zawartości żywicy, co poważnie przeszkadza wnikaniu roztworu w głąb drewna.

Na podstawie przeprowadzonych gotowań i analiz zdecydowano, że nie jest celowe rozgotowywać drewno (drzazgi) do otrzymania masy o stosunkowo niskiej zawartości ligniny, oraz że bardziej racjonalne powinno być gotowanie ze stosunkowo niedużą ilością kwasu celem uzyskania masy, dającej się już łatwo rozgniatać na poszczególne włókna, a więc przystępnej do dalszego traktowania (np. chlorowania). Z tym też nastawieniem wykonano gotowania nr. 21 i 22.

Gotowania nr. 21 i 22 wykonano z większymi ilościami materiału (666 g drzazg sosnowych o zawartości 13,5% wilgoci i 4000 cm^3 etyloglikolu o c. wł. 0,930) w kociołku miedzianym z chłodnicą zwrotną. Temperatura roztworu podczas gotowania wynosiła 123°. Stężenie H_2SO_4 przy gotowaniu nr. 21 wynosiło 0,25%, czas gotowania 24 godz., przy gotowaniu nr. 22 stężenie wynosiło 0,20%, czas 12 godz., Przy gotowaniach tych zwrócono także uwagę na wydajność masy ekstrahowanej („surowej ligniny"), a przy gotowaniu nr. 22 także i na regenerację rozpuszczalnika.

Wynik gotowania nr. 21.

Wydajność „surowej celulozy"	52,2%
Wydajność „surowej ligniny"	38,4%
Wydajność suchej masy węglowodanów, zawartej w popłuczkach wodnych	8,3%
Zawartość etyloglikolu w rozgotowanej masie drzewnej po zlaniu ekstraktu	75,4%
Zawartość substancji ekstrahujących się mieszaniną benzenu i alkoholu w absolutnie suchej „surowej celulozie"	11,3%
Wzrost kwasowości po gotowaniu w stosunku do pierwotnej kwasowości	67,0%

Sposób postępowania po gotowaniu nr. 21 był następujący: po ostudzeniu masy zlano „ekstrakt", zaś masę rozgotowaną i rozdrobnioną (ręcznie) przepłukano kilkakrotnie zimną wodą, wyciskając za każdym razem (ręcznie) ekstrakt wodny z surowej celulozy. (Ta ostatnia po wysuszeniu miała barwę brunatną). W ten sposób przeszła do roztworu wodnego większość etyloglikolu, zawartego w „surowej celulozie" i część substancji wyekstrahowanych. Znaczna jednak część pozostała w rozgotowanej masie drzewnej, co też tłumaczy dużą zawartość substancji wyekstrahowanych z surowej celulozy mieszaniną benzenowo-alkoholową: Przez dodatkową ekstrakcję „surowej celulozy" etyloglikolem w aparacie Soxhleta do roztworu przeszło w przybliżeniu tyle substancji (11,8%) co przy ekstrakcji mieszaniną benzenowo-alkoholową.

Zawartość „surowej ligniny" oznaczono przez odparowanie etyloglikolu z ekstraktu na łaźni parowej z wielokrotnym dodatkiem toluenu i wysuszenie pozostałej masy przy 120°.

Po gotowaniu nr. 22 zastosowano inny sposób manipulacji celem możliwie dokładnego przepłukania rozgotowanej pozostałości i ustalenia strat rozpuszczalnika. Ekstrakt etyloglikolowy o zawartości ok. 5% substancji ligninowych podgęszczono do uzyskania roztworu o zawartości dwudziestu kilku procent suchej masy. Destylat zlano z powrotem do kociołka z rozgotowaną masą drzewną i gotowano dodatkowo przez 1 godzinę. Po ostudzeniu znowu zlano ekstrakt, podgęszczono itd. Takich dodatkowych ekstrakcji było trzy. Po ostatniej ekstrakcji etyloglikolu i zlaniu ekstraktu wypłukano rozpuszczalnik zawarty w masie drzewnej przez czterokrotne ogrzewanie przez pół godziny z dwoma litrami wody destylowanej. Po każdym zabiegu sprawdzano wagę fazy ciekłej i stałej.

Bilans gotowania przedstawiał się następująco:

Stan przed gotowaniem

3711	g etyloglikolu o c. wł. 0,930	
577	„ suchej masy drzewnej	666 g drzazg
89	„ wody i terpentyny	
13	wody	16 cm^3 50% H_2SO_4
8	H_2SO_4	
4398	g	

Stan po gotowaniu

3081	g ekstraktu o c. wł. 0,958
1317	„ masy drzewno-etyloglikolowej
4398	g

Zarówno przy gotowaniu nr. 22 jak i nr. 21 przekonano się, że niema absolutnie strat na rozpuszczalniku podczas samego procesu gotowania.

Zawartość „surowej ligniny" w poszczególnych ekstraktach, oznaczonej jak w doświadczeniu nr. 21, podano niżej:

Ekstrakt 1. (główny)	2.	3.	4.
177 g	47 g	17 g	9 g

Stężenie etyloglikolu w kolejnych popłuczkach wodnych przedstawiało się następująco:

Popłuczka 1.	2.	3.	4.
30,71%	10,39%	3,31%	0,40%

Bilans ostateczny gotowania nr. 22:

1960 g etyloglikolu w ostatnim (4-tym) destylacie
832 „ „ w podgęszczonych ekstraktach
896 „ „ w popłuczkach wodnych
321 „ „ „surowej celulozy"
250 „ „ „surowej ligniny"
10 „ „ węglowodanów w popłuczkach wodnych.

Stąd strata na suchej masie (nie lotnej) wynosiła 4 g zaś na etyloglikolu 23 g czyli 0,6% użytej ilości. Sposób oznaczania etyloglikolu podano niżej. Straty na etyloglikolu, obliczone na podstawie całkowitej wagi destylatu z uwzględnieniem wody, pochodzącej z drewna i roztworu kwasu siarkowego wynoszą 39 g tj. 1,05% użytej ilości. Różnica spowodowana jest niedokładnością metody oznaczenia etyloglikolu.

Gotowanie nr. 22 przy użyciu 6-cio krotnej objętości etyloglikolu w stosunku do wagi drewna przy stężeniu H_2SO_4 0,2% i w czasie gotowania 12 godz, dało wydajności następujące:

55,6% „surowej celulozy"
43,3% „surowej ligniny"
1,7% substancji węglowodanowych w popłuczkach wodnych.

Po ekstrakcji etyloglikolem drzazgi były na tyle rozgotowane, że łatwo się dały ugniatać i rozdzielać na poszczególne włókna. Po wygotowaniu jednak wodą stawiały znaczny opór przy rozgniataniu. Należało przypuszczać, że uzyskana tą drogą surowa celuloza powinna być podatna do bielenia, do czego analogia istnieje w literaturze patentowej[27]).

I rzeczywiście wydajność bielonej masy celulozowej z surowej celulozy z gotowania nr. 21 był łaskaw ustalić p. doc. dr J. Wiertelak na 73,8%. Oznacza to, że licząc na suchą masę drewna wynosiła ona 38,4%.

Surowa lignina, tak zresztą jak i surowa celuloza nie jest substancją jednolitą. Zapomocą bardzo prostych zabiegów można z niej wyosobnić czystą ligninę: podgęszczone ekstrakty etyloglikolowe zadano dziesięciokrotną ilością wody destylowanej; lignina wraz z żywicą wytrąciła się w postaci szarych kłaczków; przez sączenie oddzielono ligninę od węglowodanów, które przeszły do roztworu wodnego.

Lignina wraz z żywicą po wysuszeniu na powietrzu miała wygląd szarego proszku z lekkim odcieniem brunatnym i wykazała własności charakterystyczne dla ligniny wyosobnionej z drewna za pomocą rozpuszczalników organicznych (rozpuszczalność w rozcieńczonym—1%—$NaOH$, bardzo słaba rozpuszczalność w roztworze sody, rozpuszczalność w etyloglikolu, dioksanie i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych). Wysuszona jednak na łaźni wodnej, a po tym w suszarce przy 105° stopiła się na czarną kruchą i błyszczącą masę. (Niski punkt topliwości został wywołany prawdopodobnie obecnością żywicy, resztek węglowodanów, rozpuszczalnika i innych zanieczyszczeń). Waga ligniny wraz z żywicą wynosiła 140 g. czyli 24,2% w stosunku do suchej masy drewna.

Oznaczanie etyloglikolu.

Dokładność określenia strat etyloglikolu podczas gotowania i regeneracji zależna jest od metody zastosowanej do jego oznaczenia. Dotychczas brak jest metody do ilościowego oznaczenia etyloglikolu. W pracy niniejszej wypróbowano kilka sposobów:

A. Opis sposobu fizycznego oznaczenia etyloglikolu w ekstrakcie.

Z ekstraktu oddestylowuje się większą część etyloglikolu (do otrzymania ok. 25% roztworu substancji ligninowych), po czym dodaje się do pozostałości węglowodanu alifatycznego lub aromatycznego np. ksylenu, który z jednoetyloeterem glikolu tworzy mieszaninę azeotropową o t. wrz. 126°; sam etyloglikol wre przy 134°, ksylen przy 135°. Węglowodór (ksylen) oddziela się następnie od etyloglikolu przez wytrząsanie odmierzoną ilością wody.

Próba wykonana z 200 cm³ ekstraktu, otrzymanego przez gotowanie drzazg z ekstrahowanej karpiny sosnowej, wykazała, że można powyższą metodą otrzymać dość pewne rezultaty. Z wziętych 200 cm³ nie można było jednak doszukać się 5 cm³, co jednak należy przypisać kontrakcji etyloglikolu i wody która nie została uwzględniona.

B. Opis sposobu chemicznego oznaczania etyloglikolu.

1) *Utlenienie etyloglikolu na kwas etoksyoctowy za pomocą mieszaniny chromowej.*

Do 0,930 g etyloglikolu dodano 50 cm³ 5%-owego roztworu mieszaniny chromowej i podgrzewano w kolbie z chłodnicą zwrotną przez 10 minut. Po tym poddano mieszaninę destylacji, dolewając co jakiś czas z lejka po 25 cm³ wody, tak że ilość cieczy w kolbie wynosiła 30÷40 cm³. Po wyczerpującej destylacji, gdy kwasowość destylatu już prawie nie wzrastała, otrzymano 800 cm³ destylatu o zawartości 0,450 g kwasu etoksyoctowego. Powinno być 1,075 g. Wydajność wynosiła 44,3%. Uznano przeto sposób ten za nieodpowiedni.

2) *Oznaczenie grupy etoksylowej etyloglikolu przez destylację z HJ w aparacie Zeisela i Stritara.*

Do destylacji użyto około 0,3 g etyloglikolu, do którego dodano 10 cm³ jodowodoru o c. wł. 1,65. Temperaturę chłodniczki utrzymywano na wysokości 80°C, (temperatura wrzenia jodku etylu wynosi 72°). Ustalenie końca reakcji (całkowite opadnięcie AgJ i wyklarowanie roztworu) jest dosyć trudne.

Otrzymano rezultaty następujące:

	1)	2)	3)
Użyto etyloglikolu	0,3255 g	0,2790 g	0,2790 g
Uzyskano AgJ	0,9730 „	0,8346 „	1,0035 „
Powinno być AgJ	0,8496 „	0,7281 „	0,7281 „
Stosunek wydajności rzeczywistej do teoretycznej	1,14 „	1,14 „	1,38 „

Oznaczenia 1. i 2. wykonano przy użyciu fosforu w płuczce ponad chłodniczką według Zeisela[28]), zaś przy oznaczeniu 3. użyto jednoprocentowego roztworu $NaAsO_2$ i 0,65% $NaHCO_3$ według Gregoriego[29,30]).

Zbyt wysokie wyniki uzyskane przy tej metodzie, świadczą o tym, że z cząsteczki etyloglikolu przy destylacji z jodowodorem powstaje prócz 1 cząsteczki jodku etylu, jeszcze jakiś inny lotny jodek, zwiększający wynik w myśl następujących równań:

$$1)\ \begin{matrix} CH_2O.C_2H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2HJ = C_2H_5J + \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + H_2O$$

$$2)\ \begin{matrix} CH_5J \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2HJ = \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O + {}^1/_2\, J_2$$

Reakcja wyrażona równaniem nr. 2 nie zachodzi, lub co najwyżej zachodzi częściowo. Na możliwość, że z jodohydryny powstaje lotny jodek, reagujący z $AgNO_3$, zwrócili już uwagę Nikitin i Rudniewa[3]) przy oznaczaniu grupy oksyetoksylowej ($OCH_2—CH_2OH$) w metyloglikolu.

3) *Oznaczenie grupy etoksylowej przez destylację z HBr w aparacie Zeisela i Stritara.*

Przy użyciu do destylacji HBr (zamiast HJ) uzyskano wyniki za niskie, spowodowane znacznie mniejszą szybkością zmydlania C_2H_5Br zapomocą $AgNO_3$ w porównaniu z C_2H_5J wskutek czego znaczna część C_2H_5Br jaka doszła do odbieralnika, nie przereagowała zupełnie z $AgNO_3$.

4) *Oznaczanie etyloglikolu przez destylację z mieszaniną jodowodorową i odczytanie objętości przedestylowanego jodku.*

Postępowano tu w sposób podobny jak przy oznaczaniu zawartości alkoholu metylowego w spirytusie drzewnym.

Do 10 cm³ 30%-wego roztworu wodnego etyloglikolu (zawierającego 2,79 g etyloglikolu) dodano 22 g rozdrobnionego jodu i 2 g czerwonego fosforu. Kolbę wraz z zawartością masy reakcyjnej, zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną, podgrzewano nieco na ciepłej łaźni wodnej, po tym przenoszono do ostudzenia do zimnej wody, znowu podgrzewano na łaźni do zagotowania, po czym przenoszono kolbę do ostudzenia na dalszy czas (1 godz.), wreszcie łączono ją z chłodnicą Liebiga i poddawano destylacji. Koniec przedłużenia chłodnicy zanurzony był stale w wodzie, zawartej w próbówce z podziałką (która służyła tu jako odbieralnik). Ciężki jodek etylu zbierał się na dnie probówki. Z dwóch destylacji otrzymano 2,4 i 2,5 cm³ jodku. Teoretycznie 2,79 g etyloglikolu odpowiada 2,49 cm³ jodku etylu. Odchylenia te wynoszące—3,6% i +0,3% zawarte są w granicach błędu odczytu.

5) *Oznaczenie etyloglikolu przez destylację z mieszaniną bromowodorową i odczytanie objętości przedestylowanego bromku etylu.*

Do 2,5÷3 g etyloglikolu rozcieńczonego wodą do objętości 25 cm³ dodano ostrożnie 40 g stężonego kwasu siarkowego i po dokładnym ostudzeniu dosypano 20 g sproszkowanego bromku potasu. Kolbę wraz z mieszaniną reakcyjną połączoną z chłodnicą Liebiga, podgrzewano silnie na łaźni piaskowej. Połączenie chłodnicy z odbieralnikiem było takie samo jak przy destylacji z mieszaniną jodowodorową.

Wyniki kilku oznaczeń przytoczono poniżej:

	1	2	3	4	5	6
Waga etyloglikolu g	2,50	2,79	2,50	2,79	2,50	2,79
Otrzymana objętość bromku etylu cm^3	2,20	2,40	2,20	2,30	2,20	2,40
Spodziewana teoretycznie objętość bromku etylu cm^3	2,12	2,36	2,12	2,36	2,12	2,36
Różnica %	+3,8	+1,8	+3,8	—2,5	+3,8	+1,8

Różnice znajdują się w granicach błędów odczytu, wskazują na to jednak, że przy tej metodzie oznaczania etyloglikolu uzyskuje się wyniki nieco za duże.

Przy oznaczaniu etyloglikolu metodą objętościową przez destylację z mieszaniną jodowodorową jak i bromowodorową uzyskuje się względnie dobre wyniki, głównie dzięki wyrównaniu się błędów pochodzących z częściowej rozpuszczalności bromku (lub jodku) etylu w wodzie i ewentualnej jakkolwiek małoprawdopodobnej obecności nadmiaru bromku (jodku) powstałego z redukcji grupy $CH_2Br.CH_2OH$ zapomocą $HBr(HJ)$.

Oznaczenie etyloglikolu w roztworach wodnych zawierających ponadto substancje organiczne wyekstrahowane z drewna.

Do oznaczenia etyloglikolu w roztworach, zawierających substancje ligninowe, nadaje się szczególnie dobrze sposób, polegający na destylacji z mieszaniną bromowodorową, bowiem bromek metylu powstały ze zmydlenia grup metoksylowych ligniny nie skrapla się w zwykłych warunkach w odbieralniku, co umożliwia jego oddzielenie od bromku etylu (t. wrz. bromku metylu 4,5°, bromku etylu 38°). Taki sposób oddzielenia byłby prawie niemożliwy w wypadku destylacji z mieszaniną jodowodorową (t. wrz. jodku metylu 43°, jodku etylu 72°).

Liczne oznaczenia etyloglikolu w ekstraktach z drewna i popłuczkach wodnych z ekstraktu wykazały, że wraz z bromkiem etylu skrapla się w odbieralniku minimalna ilość bromku metylu. Błąd, jaki powstaje z tego powodu (wynoszący ok. +1%), nie jest jednak większy od tego jaki się popełnia przy oddzielaniu grup metoksylowych od etoksylowych metodą R. Willstättera i M. Utzingera[31,6]), polegającą na różnej rozpuszczalności czwartorzędowych jodków.

Poniżej przytoczono wyniki kilku oznaczeń zawartości etyloglikolu w różnych produktach otrzymanych przy rozgotowaniu drzazg sosnowych z etyloglikolem (got. nr. 22)

1) *Zawartość etyloglikolu w destylacie* (otrzymanym przy podgęszczaniu ekstraktu).

Wzięto destylatu	3,05 *g*	3,01 *g*	3,03 *g*
Znaleziono bromku etylu	2,50 cm^3	2,40 cm^3	2,40 cm^3

Zawartość etyloglikolu w destylacie obliczona jako średnia arytmetyczna z trzech wyników wynosiła 94,7%.

2) *Zawartość etyloglikolu w popłuczkach wodnych* (otrzymanych przy wygotowywaniu surowej celulozy wodą).

Wzięto popłuczek	25 cm^3	25 cm^3	25 cm^3
Znaleziono bromku etylu	2,35 ,,	2,40 ,,	2,40 ,,

Średnia zawartość etyloglikolu w popłuczkach wodnych wynosiła 11,2% (zawartość etyloglikolu w poszczególnych popłuczkach podano już wyżej).

3) *Zawartość etyloglikolu w ,,surowej celulozie''.*

Do oznaczenia wzięto 50 g wilgotnej masy celulozy (ok. 12,5 g absolutnie suchej masy) dodano 12,5 cm³ wody, 80 g stężonego kwasu siarkowego i 40 g bromku potasu. Ze względu na to, że przy obecności większej ilości substancji drzewnej ciecz silnie się wzdyma przy zagotowaniu, musiano wykonać destylację w większej kolbie. Na dnie odbieralnika zebrała się kropelka bromku, która znikła (wydzielanie się pęcherzyków gazu) przy ogrzewaniu ręką.

Wykonane oznaczenie wskazywałoby, że przez czterokrotne przegotowanie surowej celulozy wodą usunięto z niej całkowitą ilość etyloglikolu (kropla bromku mogła pochodzić od zmydlenia grup metoksylowych ligniny zawartej w surowej celulozie).

4) *Zawartość etyloglikolu w ,,surowej ligninie''.*

Do 7,15 g absolutnie suchej masy ,,surowej ligniny'', otrzymanej przez odparowanie na łaźni wodnej etyloglikolu z ekstraktu przy pomocy wielokrotnego dodatku toluenu i wysuszeniu przy 120°, dodano 25 cm³ wody, 40 g H_2SO_4 i 20 g *KBr* i w sposób wyżej opisany poddano destylacji. W odbieralniku nie otrzymano bromku etylu, odczuwało się natomiast silny zapach estru (octanu metylu).

Oznaczenie to wskazywałoby, że przy oddestylowaniu etyloglikolu z podgęszczonego ekstraktu zapomocą przegrzanej pary wodnej w 120° powinno się, praktycznie biorąc, odzyskać całkowitą ilość rozpuszczalnika.

Celem upewnienia się czy w wypadku przeróbki drewna liściastego sprawdza się powyższy wniosek i czy rozpuszczalnik daje się odzyskać podczas procesu, a nie pozostaje w jakiejś postaci w uzyskanych produktach, wykonano doświadczenie następujące:

Próbki produktów otrzymanych z osiki w gotowaniu nr. 23 w ilościach po około 5 g, poddano destylacji z mieszaniną 40 cm³ wody 39 cm³ H_2SO_4 i 32 *KBr*.

Wyniki widać w poniżej podanym zestawieniu:

Ilość produktu wzięta do analizy	Objętość zebranego bromku organicznego	Zawartość cellosolwu w produkcie	Straty cellosolwu na 100 *kg* celulozy
4,7 g sur. ligniny	⩽ 0,005 cm^3	⩽ 0,13%	0,29 *kg*
5,5 g sur. celulozy	⩽ 0,005 cm^3	⩽ 0,12%	

Surową ligninę otrzymano do powyższego oznaczenia przez wypędzenie rozpuszczalnika z ekstraktu zapomocą pary wodnej, przegrzanej do 130°.

Celulozę zaś przemyto kilkakrotnie naprzód cellosolwem, a następnie wodą na gorąco.

Ponieważ surowej ligniny było w danym wypadku 56,2 kg na 43,8 kg celulozy, a więc na 100 kg celulozy mielibyśmy do czynienia ze stratą rozpuszczalnika nie większą niż

$$0{,}12 + \frac{56{,}2}{43{,}8} \cdot 0{,}13 = 0{,}29 \text{ kg}.$$

Należy sądzić, że ewentualną grupą cellosolwu, która wchodziłaby mogła w reakcję ze

składnikami drewna, byłaby grupa wodorotlenowa, a nie eterowa, zaś w analizie zbieramy produkt bromowania grupy etoksylowej. Wobec tego wnioskujemy, że nasz rozpuszczalnik nie daje ani z celulozą, ani z ligniną trwałego połączenia czyli, że z tego tytułu nie należy się obawiać strat.

Schemat gotowania drewna zapomocą etyloglikolu i rentowność procesu.

Drewno w postaci drzazg ogrzewa się w 120° w obecności 4—5-krotnej ilości etyloglikolu z dodatkiem ok. 0,2% H_2SO_4 w baterii dyfuzorów (w przeciwprądzie). „Surową celulozę" z ostatniego dyfuzora nasyconą prawie czystym etyloglikolem ogrzewa się w strumieniu przegrzanej pary wodnej w celu odpędzenia etyloglikolu, po tym poddaje się ją dalszej przeróbce chemicznej na czystą celulozę (np. przez chlorowanie). Ekstrakt substancji ligninowych żywicznych i węglowodanowych w etyloglikolu o koncentracji około 25% suchej masy zadaje się benzyną (i ewentualnie pewną ilością wody, celem uzyskania rozdziału cieczy na dwie warstwy) przy czym w warstwie benzynowej gromadzi się żywica. W wypadku drewna liściastego zabieg z benzyną jest oczywiście zbyteczny. Po oddzieleniu górnej warstwy benzynowej, poddaje się pozbawiony żywicy ekstrakt destylacji. Po oddestylowaniu pewnej części etyloglikolu,odpędza się resztę zapomocą przegrzanej pary wodnej. „Surową ligninę" pozostałą w kotle gotuje się ewentualnie z wodą, celem przeprowadzenia cukrów do roztworu wodnego. Z destylatów etyloglikolowych oddziela się wodę przez destylację w kolumnie rektyfikacyjnej najlepiej z dodatkiem czynnika azeotropującego. Roztwór wodny cukru poddaje się fermentacji na alkohol etylowy lub wyzyskuje na innej drodze (hydroliza pentoz na furfurol, stapianie z alkaliami i t. d.). Papkę ligninową zastosować można jako klej odporny na wodę przy wyrobie płyt budowlanych z odpadków drzewnych względnie też do innych celów (wyrobu mas plastycznych, barwników, garbników itd.). Lignina w stanie surowym okazała się również dobrym wypełniaczem przy wyrobie mas bakelitowych itp.[33]).

Na podstawie dotychczasowych danych trudno podać jakąkolwiek ścisłą kalkulację kosztów własnych gotowania drewna na celulozę zapomocą etylokglikolu. Zestawienie niżej przytoczone ma charakter orientacyjny.

Koszty.

1000 *kg*	sosnowego drewna opałowego	50.—	
5 „	etyloglikolu à 3 zł.	15.—	
500 „	węgla	20.—	85 zł

Dochody

400 *kg*	celulozy surowej	80.—	
80 „	żywicy	28,—	
400 „	suchego ekstraktu ligninowo-węglowodanowego	20.—	128 zł

Jak widać, przy założeniu 0,5% strat etyloglikolu w stosunku do drewna i cenie jego 3 zł. gotowanie drewna opisanym tu sposobem nie byłoby połączone ze stratami. Rentowność produkcji byłaby znacznie większa w przypadku zużytkowania do tego celu karpiny.

W zakończeniu należy podkreślić, że gotowanie zapomocą etyloglikolu pozwoliłoby na wyrób celulozy z odpadków lub gorszych sortymentów drewna sosnowego,którego dotąd wskutek obecności żywicy nie można przerabiać najbardziej obecnie rozpowszechnioną metodą siarczynową. A jak wiadomo, sosna stanowi w Polsce 70% produkcji drzewnej. Również i rozpuszczalnik—etyloglikol jest produktem do którego wyrobu potrzebny jest po za chlorem i wapnem prawie wyłącznie alkohol etylowy, który między innymi może być łatwo otrzymany przez hydrolizę odpadków drzewnych.

LITERATURA.

1. N. I. Nikitin. *Chimia drewiesiny.* Leningrad, 1935
2. W. Fuchs. *Die Chemie des Lignins.* Berlin, 1926.
3. N. I. Nikitin. *Prace nad chemią ligniny za okres* 1926—35 (dodatek do tłum. rosyjsk. monografii Fuchsa) Leningrad 1936 r.
4. I. Grüss. Chem. Zentr. 1921. II. 978. Ber. deut. botan. Ges. **38**, 361, (1921).
5. O. A. Müller. Chem. Zentr. 1931. I. 386, Chem. Zentr. 1934. II. 4038.
6. B. Holmberg i S. Runius. Chem. Zentr. 1926. I. 136.
7. E. Hägglund i H. Urban. Chem. Zentr. 1927. II. 1468.
8. T. Kleinert i K. Tayenthal. Chem. Zentr. 1932. I. 468, Chem. Zentr. 1931. II. 2808.
9. S. I. Aronowsky i R. A. Gortner. Ind. Eng. Chem. **28**. 1270 (1936), Chem. Zentr. 1937. I. 2298.
10. H. Hibbert i H. J. Rowley. Chem. Zentr. 1930. II. 1973
11. H. Hibbert i L. Marion. Chem. Zentr. 1930. II. 1973..
12. W. Fuchs. Z. angew. Chem. **44**. 111, (1931).
13. B. Rassow i H. Gabriel. Chem. Zentr. 1932. I. 809.
14. F. Brauns i H. Hibbert. Chem. Zentr. 1934. I. 2417.
15. W. Fuchs. Chem. Zentr. 1936. II. 90.
16. F. Brauns. Chem. Zentr. 1937. I. 3155.
17. O. Engel i E. Wedekind. Chem. Zentr. 1933. II. 2481.
18. E. Wedekind. Forstarchiv. **11**. 53, (1935).
19. W. Sembritzki. Chem. Zentr. 1934. I. 971.

20. N. I. Nikitin i J. M. Orłowa. Lesochim. Prom. 44, z 8, 15 (1936).
21. N. I. Nikitin, M. A. Abidon, I. M. Orłowa. Lesochim. Prom. 44 z. 9, 7 (1936).
22. P. Schorygin i J. Rymaschewskaja. Ber. 66, 1014, (1933).
23. N. I. Nikitin i T. J. Rudnewa. Chem. Zentr. 1936. II. 795.
24. N. I. Nikitin, T. J. Rudnewa. Chem. Zentr. 1936. II.
25. P. Schorygin i J. Rymaschewskaja. Chem. Zentr. 1937. I. 2299.
26. K. Freudenberg i F. Sohns. Ber. 66, 262, (1933).
27. E. Mezey. Chem. Zentr. 1931. I. 1203.
28. S. Zeisel. Monatsh. 6. 989. (1885).
29. G. Gregor. Monatsh. 19. 116. (1898).
30. W. Kropatschek. Monatsh. 25. 583 (1904).
31. R. Willstätter i M. Utzinger. Chem. Zentr. 1911. II. 1146.
32. Chowdyry. J. Indian Chem. Soc. 5, 231, (1928); Chem Ztg. 61, 1004, (1937).
33. Moderne Pressstoffe. art. red. Chem. Ztg. 61, 1002, (1937).

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Extraktion des Holzes mit Glykolmonoaethylaether.

Die Verfasser besprechen ihre Versuche über die Wirkung des Glykolmonoaethylaethers auf Kiefernholz wobei auch vergleichende Versuche mit Espen- Weiden- und Buchenholz durchgeführt wurden und auch andere Lösungsmittel zur Verwendung kamen. Es hat sich gezeigt, dass Aethylglykol in saurer Lösung bedeutend schneller wirkt, als Dioxan und als Methylglykol. Von verschiedenen Zusätzen haben sich Salzsäure und Schwefelsäure bewährt, während Salpetersäure und Oxalsäure unwirksam sind. Auch alkalische Zusätze sind ohne Wirkung. In mehreren ohne Druck bei 120^0 vorgenommenen Kochungen hat es sich gezeigt, dass die Lösungsgeschwindigkeit mit der Säurekonzentration wächst, dass jedoch die übrig gebliebene zerfaserte Masse desto weniger *a*-Zellulose enthält, je saurer die Lösung war. Im Einklang mit den Versuchen anderer Forscher, welche mit anderen Lösungsmitteln arbeiteten, erfolgt die Zerfaserung der Laubhölzer schneller, als die des Kiefernholzes. Bei Espenholz wurden nach 12 Stunden 43,8% Fasern erhalten mit 87,5% Zellulose und 1,6% Lignin.

Es wurde festgestellt, dass nach dem Auswaschen der Produkte mit Wasser, bezugsweise nach dem Austreiben des Lösungsmittels mit Dampf aus der erhaltenen Lösung, keine nennenswerten Mengen von Aetoxylgruppen, weder im Rückstand, noch in dem Extrakt, nachzuweisen sind.

Daraus folgt, dass keine grösseren Verluste an Lösungsmittel zu befürchten sind und dass das Verfahren zur Zerlegung des Holzes in einen faserigen und in einen festen nichtfaserigen Anteil dienen kann, wobei der faserige Anteil z. B. durch Chlorierung auf Zellstoff verarbeitet werden kann.

Landwirtschaftliche Hochschule Warschau.
Institut fur Anorganische Chemie—Abteilung fur die Chemische Technologie des Holzes.

Kilka uwag o oznaczaniu zdolności hartowania żywic sztucznych.

Quelques remarques sur la détermination de la faculté de durcissement des résines synthétiques.

T. DOMAŃSKI i Wł. KWINTA.

Lignoza S. A., Katowice, Wytwórnia Krywałd, Laboratorium.

Nadeszło 24 stycznia 1938

Najcenniejszą cechą żywic fenolowo-względnie krezolowo-formaldehydowych, a więc żywic wchodzących w skład znanych powszechnie mieszanek bakelitowych, jest ich zdolność do upłynniania się podczas ogrzewania, a następnie do twardnienia pod wpływem tejże podwyższonej temperatury. Tę cechę wykorzystano praktycznie do wyrobu wszelkiego rodzaju przedmiotów prasowanych. Żywicę, względnie mieszaninę jej z napełniaczami, tzw. mieszankę, prasuje się w rozgrzanej formie pod ciśnieniem. W tych warunkach mieszanka uplastycznia się, wypełnia dokładnie wgłębienia formy i następnie w tychże samych warunkach twardnieje, czyli hartuje się i po wyjęciu z formy zachowuje już kształt nadany.

Idealną byłaby zatem taka żywica, która w pierwszej fazie ogrzewania zyskiwałaby maksimum plastyczności, a w następnej możliwie szybko by się hartowała i to przy możliwie niskiej temperaturze i małym ciśnieniu. Ostatnie dwa czynniki decydują w znacznej mierze o czasie, a zatem o ekonomii prasowania, o wymaganiach stawianych formie i prasie, a ponadto wywierają znaczny wpływ na możliwość ścisłego zachowania wymiarów przedmiotu prasowanego. Z tych względów z pośród oznaczeń cech żywicy, ważnością swą zarówno dla producenta, jak i dla odbiorcy, bodaj pierwsze miejsce zajmuje określenie jej zdolności do hartowania się.

Duże zasługi w tym kierunku położył

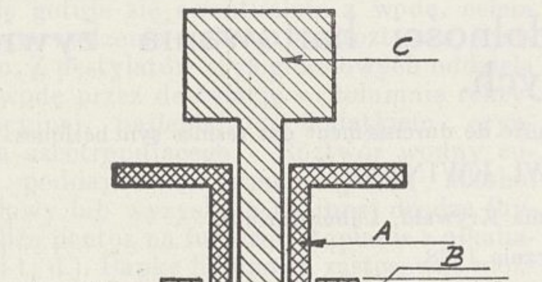
H o u w i n k[1]), który umożliwił oznaczenie plastyczności żywicy przez wprowadzenie plastometru J. W i l l i a m s a do przemysłu materiałów plastycznych.

Metoda polega na tym, że cylinderki uformowane z żywicy poddaje się stałemu naciskowi, przy czym doznają one większego lub mniejszego zgniotu, w zależności od tego, czy były krócej lub dłużej hartowane. Ten zanik plastyczności pod wpływem ogrzewania jest właśnie miarą zdolności hartowania się żywicy. Plastometr W i l l i a m s a, którym pracował H o u w i n k, ma zasadniczo szerokie pole zastosowania, jednakowoż nie pokrywa olbrzymiego obszaru różnolitych materiałów plastycznych. Stwierdziliśmy bowiem na szeregu żywic, sprzeczne z sobą wyniki pomiarów, które utrudniały wykreślenie krzywej plastyczności, w innych natomiast przypadkach plastometr „zacinał się" i w ogóle uniemożliwiał pomiary.

Te względy zmusiły nas do wprowadzenia pewnych ulepszeń metody H o u w i n k a i zmian aparatury, co zwiększyło w znacznym stopniu dokładność wyników oraz objęło możliwością badań również i te żywice, które przedtem unieruchamiały plastometr.

C z ę ś ć s z c z e g ó ł o w a.

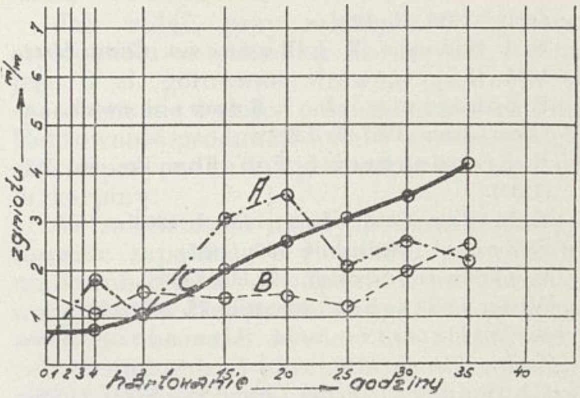
Poniżej podane wykresy przedstawiają nam zachowanie się cylinderków z żywic hartowanych przez godzin 0, 4, 8, 15 itd., w temperaturze 80° pod naciskiem stałego ciężarka plastometru.



Rycina 1.

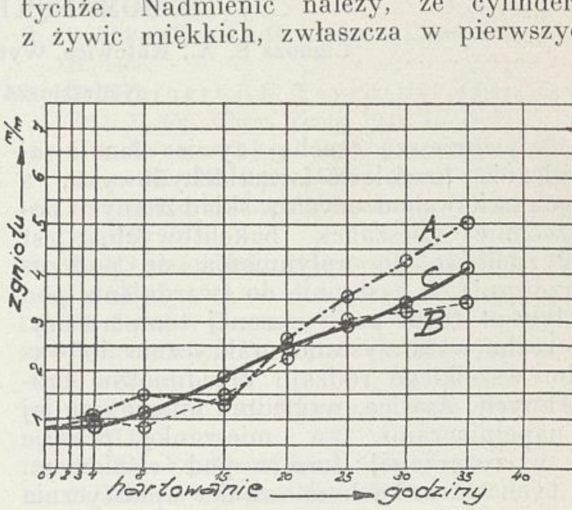
Formowanie cylinderków odbywało się w foremce H o u w i n k a (rycina 1) składającej się z trzech części, *A*—właściwej foremki, *B*—podstawki i *C*—stempla; litera Ż—oznaczono cylinderek z żywicy.

Na rycinie 2, krzywa *A* przedstawia zgnioty żywicy, którą hartowano w foremce wyżej opisanej[2]). Krzywa ta nie daje orientacji co do zdolności hartowania się żywicy. Widoczną błędność wyników, w oznaczeniach poszczególnych punktów, tłumaczyć należy następującymi, zaobserwowanymi faktami. Podczas hartowania żywicy w foremce



Rycina 2.

następuje silne przyrastanie żywicy do metalu, zwłaszcza na brzegach, które zmusza do stosowania dużej siły przy wypychaniu cylinderka z foremki. Wkładka papieru zalecona przez H o u w i n k a, a przez nas stale stosowana, trudności tych nie usuwała, jak również nie pomogły próby smarowania foremki tłuszczem, mydłem itp. Duży nacisk przy wypychaniu cylinderka, powoduje pęknięcia wewnętrzne, często niewidoczne, w wyniku których otrzymuje się nieoczekiwane i zapewne błędne wartości, uwidocznione na omawianej krzywej. Metoda ta posiada i tę niedogodność, że odpryskiwanie brzegów cylinderków, a nawet zupełne ich kruszenie się przy wypychaniu, zmusza do ponownego, często kilkakrotnego formowania tychże. Nadmienić należy, że cylinderki z żywic miękkich, zwłaszcza w pierwszych



Rycina 3.

[1]) H o u w i n k R. *Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen.* 1934.

[2]) H o u w i n k hartuje żywicę w foremce, l. c. str. 43—46.

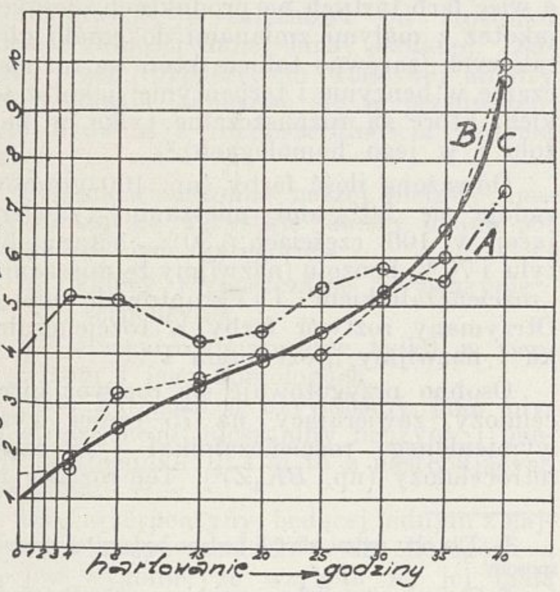
okresach hartowania, ulegały w tych warunkach znowu niepożądanym deformacjom.

Krzywa *B* jest obrazem najlepszego oznaczenia plastyczności, wykonanego tą metodą. W przebiegu jej uderza jaskrawo fakt, że hartowanie od 8 do 25 godzin nie spowodowało stwardnienia, jakiego należało oczekiwać.

Krzywe *A* i *B* (ryc. 3) wyrażają zdolność hartowania żywicy przedstawionej na rycinie 2 Zastosowano tutaj jednak w odróżnieniu od sposobu poprzedniego, hartowanie żywicy poza foremkami, a następnie krótkotrwałe spieczenie jej w foremkach dla uformowania cylinderków. Widoczne polepszenie przebiegu krzywych, tłumaczyć należy tym, że żywica w tych warunkach ma mniejsze możliwości przylepiania się do foremki i że zatem podczas wypychania, cylinderki jej są mniej narażone na uszkodzenia wyżej opisane.

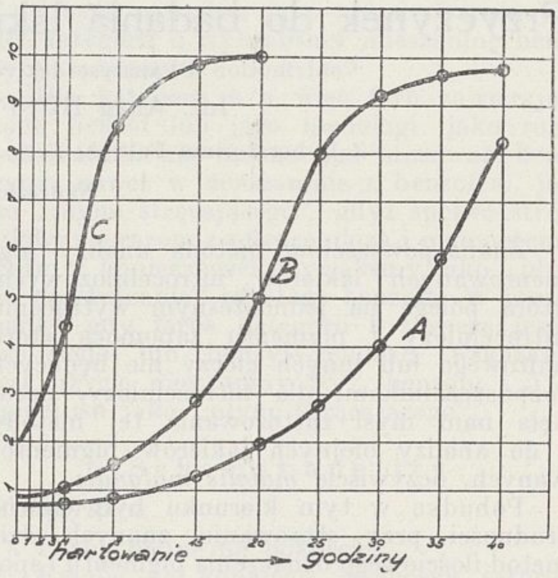
Dla zupełnego wyłączenia konieczności wypychania cylinderków, zastosowaliśmy formę dwudzielną (rycina 1, część *A*) z zachowaniem wkładki papierowej. Krzywe *C* na wykresie 2 i 3 przedstawiają tę samą żywicę, badaną z zastosowaniem formy dwudzielnej. Stosowanie takiej formy w połączeniu z hartowaniem żywicy poza nią, pozwala osiągnąć wyniki znacznie dokładniejsze, co widoczne jest z przebiegu krzywych *C*, i co wynika z powtarzania oznaczeń, przy których nie stwierdzono różnic przekraczających 0,03 mm zgniotu. Ponadto metoda ta stanowi duże ułatwienie w pracy, ponieważ wyklucza ona zniekształcenie i pękanie cylinderków, a tym samym usuwa potrzebę ponownego ich formowania.

Wykres 4 jest wyrazem plastyczności żywicy o konsystencji gumowatej. W czasie



Rycina 4.

pomiaru plastometr „zacinał się" i opadanie jego odbywało się skokami. Tym np. tłumaczy się większy zgniot po 8 godzinach, a nawet po 20 godzinach hartowania, niż po 4 godzinach, jak to wskazuje krzywa *A*. Krzywa *B* ma przebieg znacznie lepszy, co uzyskano przez ustawiczne lekkie stukanie i wywołane tym drgania plastometru. Krzywą *C* wykreślono również przy pomocy wywołanych drgań plastometru, jednakże już z zastosowaniem foremki dwudzielnej, której dodatni wpływ i w tym wypadku się zaznacza.



Rycina 5.

Wykres 5 jest przykładem zastosowania plastometru. Krzywe *A*, *B* i *C* przedstawiają plastyczność żywicy z trzech oddzielnych i różnych gotowań próbnych, które miały na celu poprawienie jej zdolności hartowania się. Badanie przeprowadzono z uwzględnieniem wszystkich zmian wprowadzonych przez nas. Jak widać z przebiegu krzywych, dokładność wyników jest dostateczna i pozwala na ocenę wzrostu zdolności hartowania się w kierunku od próby *A* do próby *C*.

Streszczenie.

Stwierdzono, że hartowanie poza foremkami podnosi dokładność oznaczenia.

Wprowadzono formę dwudzielną, która nie naraża cylinderków na uszkodzenie podczas wyjmowania ich, co znacznie upraszcza oznaczenie, a równocześnie daje dokładniejsze wyniki.

Dla pewnych gatunków żywic zastosowano ponadto lekkie utrząsanie, co umożliwiło pomiary plastyczności tychże żywic.

ZUSAMMENFASSUNG.

Bemerkungen über die Bestimmung des Härtungsvermögens von Kunstharzen.

Die von Houwink weiterentwickelte Form der Benutzung des Plastometers von J. Williams zur Bestimmung des Härtungsvermögens der Harze wurde noch weiter verbessert.

Es wurde festgestellt, dass das Härten des Kunstharzes ausserhalb der Form, genauere Resultate der Bestimmung des Härtungsvermögens emöglicht, als das Härten in der Form selbst.

Die Anwendung einer zweiteiligen Form erwies sich vorteilhaft, sowohl in Bezug auf die Präzision der Bestimmung, sowie in Hinsicht auf die Vereinfachung der Messungsarbeit.

Bei einigen Kunstharzarten musste eine Vibration des Plastometers hervorgerufen werden, um den glatten Verlauf der Plastizitätsmessung zu ermöglichen.

Przyczynek do badania lakierów olejnych pigmentowanych

Contribution à l'analyse des vernis à l'huile et des peintures laquées.

Inż. Adam RUFF i Mgr Adam KRYNICKI

Z Laboratorium Fabryki Farb i Lakierów H. Blumenfelda we Lwowie

Nadeszło 16 marca 1938

Znana powszechnie metoda analizy pigmentowanych lakierów nitrocelulozowych, która polega na jednoczesnym wytrąceniu nitrocelulozy i pigmentu zapomocą eteru naftowego lub innych cieczy nie będących rozpuszczalnikami dla nitrocelulozy, nasunęła nam myśl zastosowania tej metody i do analizy olejnych lakierów pigmentowanych, oczywiście *mutatis mutandis*.

Pobudką w tym kierunku były pewne trudności przy stosowaniu znanych dziś metod ilościowego oznaczenia pigmentu i spoiwa w farbach olejnych i emaliach, które polegają na odwirowaniu pigmentu.

Oddzielenie pigmentu sposobem centryfugalnym ma bowiem następujące swoje niedomogi:

1) Nie każde laboratorium analityczne wyposażone jest w wirówkę.

2) Zwykła ręczna wirówka wymaga wiele czasu (przeważnie kilku godzin[1]) i zawodzi w wypadku, gdy pigment jest gatunkowo lekki, albo ma tendencję częściowego rozpuszczania się w spoiwie, albo wreszcie gdy ma właściwość tworzenia mydeł (np. ZnO), które z natury rzeczy trudno się oddzielają.

3) Tego rodzaju gatunkowo lekkie pigmenty, lub mające właściwości tworzenia mydeł wymagają do swojego odwirowania o wiele większej ilości obrotów, którą uzyskać można tylko w super-centryfudze systemu Sharples.

4) Wreszcie ilościowo biorąc, rezultat takiego centryfugowania jest nikły, gdyż nawet przy stosowaniu kilku próbówek wirówkowych jednocześnie, ilość wydobytego materiału (pigmentu z jednej strony, a spoiwa z drugiej) nie przekracza zazwyczaj kilku gramów—a więc ilość do skomplikowanej analizy spoiwa niezawsze dostateczną.

Wydzielenie znowu pigmentu drogą filtrowania (po rozcieńczeniu odpowiednim rozcieńczalnikiem) nie daje dobrych rezultatów, z powodu przepuszczalności zwykłych materiałów filtracyjnych (bibuła filtracyjna, kaolin) dla ciał koloidalnie rozproszonych, jakimi są utarte pigmenty.

Podajemy poniżej sposób, który umożliwia w krótkim czasie i operując dowolnie wielkimi ilościami, wydzielenie z emalii i farb olejnych pigmentu z jednej strony, a spoiwa z drugiej. Metoda ta nadaje się zarówno do emalii zwykłych, farb olejnych, a więc farb tartych na produktach olejnych, jakoteż z małymi zmianami do emalii gliptalowych (zarówno takich, które są rozpuszczalne w benzynie i terpentynie, jakoteż takich, które są rozpuszczalne tylko w benzolu i w jego homologach).[2])

Odważoną ilość farby (np. 100 gramów) zadaje się 50%-ami mieszaniny zawierającej w 100 częściach: 30% octanu butylu i 70% benzolu (nazwijmy tę mieszaninę ,,rozcieńczalnikiem'' I.) i gruntownie miesza. Otrzymany roztwór farby w rozcieńczalniku I nazwijmy ,,roztworem I''.

Osobno przygotowuje się roztwór nitrocelulozy, zawierający na 75 części wyżej wymienionego rozcieńczalnikaI — 25 części nitrocelulozy (np. BK_2Z)[3]). Ten roztwór ni-

[1]) Według Metzingera (Paint, Oil Chem. Rev. **102**, 18 (1936) czas wirowania da się skrócić przez dodatek śladu kwasu m-fosforowego, jednak zgodności tego faktu nie mogliśmy stwierdzić.

[2]) Dla obu rodzai gliptali podane będą niżej specjalne sposoby.

[3]) Gatunek nitrocelulozy wyrabiany przez Państwową Wytwórnię Prochu w Pionkach.

trocelulozy (nazwijmy go roztworem II) dodajemy do roztworu I w stosunku 50 g roztworu II na 150 g roztworu I.

Tak otrzymaną mieszaninę wśród ciągłego mieszania zadajemy, nadmiarem „płynu strącającego" t. zn. płynu będącego rozpuszczalnikiem dla lakierów olejnych, jednak nie rozpuszczającego nitrocelulozy. Szczególną uwagę należy zwrócić na to, aby środek powyższy użyty był w nadmiarze, aby nitroceluloza została ilościowo wydzielona.

Postępując w ten sposób otrzymujemy osad zawierający nitrocelulozę razem z całą ilością pigmentu. Podczas strącania nitrocelulozy, pigment zostaje przez nią porwany i okludowany. Mamy tu więc do czynienia ze zjawiskiem absorbcji w chwili tworzenia się nowej fazy. Drobne cząstki pigmentu zostają otoczone przez wielkie cząstki strącającej się nitrocelulozy, i w rezultacie otrzymujemy osad złożony z wielkich cząstek, który już bez trudności daje się odsączyć przez zwykłą bibułę filtracyjną

Osad wymywa się dokładnie benzolem następnie eterem, aż kropla eteru na szkiełku zegarkowym nie pozostawi po wyparowaniu żadnej pozostałości. Przesącz zawiera ilościowo spoiwo, które wyodrębniamy, oddestylowując z niego rozcieńczalnik, naprzód destylując normalnie; pod koniec przenosimy ciecz destylowaną do odważonej miseczki porcelanowej i resztę rozpuszczalnika odparowujemy na łaźni wodnej, po czym wstawiamy jeszcze do suszarki, susząc przy 150° do stałej wagi.

Jak już wspomnieliśmy nadaje się opisana metoda do wszelkiego rodzaju pigmentowanych lakierów olejnych i także gliptalowych. Zmiany w samej metodzie mogą się odnosić do t. zw. „płynu strącającego", a mianowicie: w zależności od stosunku rozpuszczalności danej farby badanej. Dlatego, przed rozpoczęciem właściwej analizy jest wskazane zapoznać się w przedwstępnym badaniu z rozpuszczalnością badanej farby.

Z punktu widzenia naszej metody analizy dadzą się wszystkie lakiery olejne podzielić na dwie kategorie:

a. Lakiery rozpuszczalne w benzynie i terpentynie.

b. Lakiery rozpuszczalne tylko w benzolu i jego homologach.

Dla kategorii *a* używaliśmy jako płynu strącającego mieszaniny benzyny i benzolu w stosunku 1 : 1, a to z następujących powodów:

Użycie terpentyny, będącej jednym z najlepszych rozpuszczalników dla kategorii *a* nie jest wygodne ze względu na jej małą stosunkowo szybkość ulatniania się; trzebaby bowiem później pozostałość ze spoiwem bardzo długo wyparowywać.

Sama benzyna znowu nie wchodzi w rachubę ze względu na to, że w wielkich rozcieńczeniach, które w naszej analizie zachodzą, benzyna sama nie jest dobrym rozpuszczalnikiem dla niektórych wysoko spolimeryzowanych olejów, i w chwili strącenia nitrocelulozy oleje te mogłyby przejść z nitrocelulozą do osadu.

Przy użyciu znowu benzolu samego, strącony osad nitrocelulozy wypada o wiele delikatniejszy i nie daje się tak łatwo odsączyć.

Z tych powodów jako „płyn strącający" dla kategorii *a* wybraliśmy mieszaninę benzyny i benzolu.

Dla kategorii *b*, a więc farb zawierających benzol lub jego homologi jako rozpuszczalnik, nie można już stosować benzyny, nawet w mieszaninie z benzolem, jako „płynu strącającego", gdyż spoiwo strąciłoby się razem z nitrocelulozą i pigmentem. Tutaj z konieczności używaliśmy jako „płynu do strącania" czystego benzolu. W przypadku gdy farba kategorii *b* zawiera jeszcze etylo- lub benzylo-celulozę, wskazane jest użycie mieszaniny 95% benzolu i 5% spirytusu jako „płynu strącającego".

Schemat analizy

Kategoria a.

1). Farby olejne na pokoście.
2). Emalie na kopalach, żywicach sztucznych i olejach gęstych (lniany zagęszczony, chiński zagęszczony).
3). Emalie gliptalowe na gliptalach rozpuszczalnych w benzynie i terpentynie.

Do 100 g farby kategorii *a* dodajemy 50 g rozcieńczalnika I zawierającego 30% octanu butylu, 70% benzolu, mieszamy i dodajemy 50 g roztworu II, mieszamy znowu i dodajemy w nadmiarze mieszaniny benzyny i benzolu, aż do zupełnego wytrącenia nitrocelulozy. Następnie sączymy przez bibułę lub nuczę. Osad przemywamy najpierw benzolem potem eterem i przesącz odparowujemy itd.

Kategoria b.

1). Farby olejne pokostowo-chloro-kauczukowe.
2). Emalie olejne na żywicach sztucznych, nierozpuszczalnych w benzynie i terpentynie, lecz tylko w benzolu i jego homologach (*Bresin, Durophen 218 V*).
3). Emalie gliptalowe na gliptalach, nierozpuszczalnych w benzynie i terpentynie, tylko w benzolu i jego homologach, ewent. z dodatkiem etylo-lub benzylocelulozy.

Do 100 g farby kategorii *b* dodajemy 50 g rozcieńczalnika I, mieszamy i dodajemy 50 g roztworu II mieszamy i znowu dodajemy w nadmiarze benzolu, aż do zupełnego wytrącenia nitrocelulozy. Potem sączymy przez bibułę lub nuczę. Osad przemywamy benzolem, a następnie eterem i przesącz odparowujemy itd.

Oczywiście możnaby według podanego sposobu analizy nie ograniczyć się tylko do wyodrębnienia spoiwa, lecz także równocześnie oznaczyć pigment. Używając określonej ilości „mianowanego" roztworu nitrocelulozy II wystarczy zważyć osad, po dokładnym wysuszeniu w 70—80°, a znając ilość suchej nitrocelulozy obliczyć ilość pigmentu z różnicy; ewentualnie o ile pigment jest niepalny jak np. ZnO, TiO_2 itp. można osad wprost spalić i bezpośrednio oznaczyć pigment.

Niewątpliwie da się opisana przez nas metoda w tym kierunku uzupełnić; my jednak w tej pracy ograniczyliśmy się wyłącznie do wyodrębnienia spoiwa jako najistotniejszego składnika farb, emalii itp.

Jako szczególnie ważną rzecz nadmieniamy, że metoda nasza ma jeszcze tę wyższość nad metodami centryfugalnymi, że obejmuje także wydzielenie ilościowe takich pigmentów, które innymi sposobami tylko trudno dadzą się wydzielić, jak np. błękit paryski, lub pigmenty lakowe organiczne strącone na jakimś podłożu itp.

Te dwa ostatnie mają tendencję do przechodzenia do roztworu i częściowego rozpuszczania się w mieszaninie G a r d n e r a[4]), używanej do wirówkowej separacji pigmentu. Według naszej metody pigmenty te zostają ilościowo zaadsorbowane na strącającej się nitrocelulozie narówni z innymi pigmentami.

Co się tyczy analizy wyodrębnionego spoiwa (zawierającego oleje, żywice, kopale itd.) odsyłamy do literatury fachowej. W każdym razie,—postępując wedle naszej metody—ma się możność otrzymania np. ze 100 g pigmentowanego lakieru, większej ilości spoiwa, co przy skomplikowanej jego analizie stanowi ważny czynnik.

Na zakończenie jeszcze nawiązujemy do artykułu W a g n e r a i S c h i r m e r a, który ukazał się niedawno[5]), omawiającego identyfikację żywic sztucznych przy pomocy znanej reakcji Storch-Morawskiego.

W związku z tym podajemy nową reakcję na żywice ketonowe (cyklohexanolowe), których przedstawicielami są żywice A. W_1. i A. W_2[6]).

Wykonanie reakcji: Kawałeczek żywicy lub kilka kropel badanego spoiwa zadajemy w próbówce, tak samo jak w reakcji Storch-Morawskiego bezwodnikiem octowym a następnie kroplą kwasu siarkowego.

Powstaje czerwono-winne zabarwienie. Następnie dodajemy ostrożnie wody (uwaga przy nalewaniu wody, reakcja silnie egzotermiczna), aż do połowy wysokości próbówki. O ile jest obecna żywica ketonowa, barwa czerwona pozostaje niezmieniona, albo przechodzi w silniejszym rozcieńczeniu wodą w różową.

U wszystkich innych żywic dających reakcję Storch-Morawskiego (kalafonia, modyfikowane żywice fenolformaldehydowe, kumaron itd.) barwa czerwona już po dodaniu kilku pierwszych kropel wody natychmiast znika.

Ta reakcja jest więc dla żywic ketonowych charakterystyczna.

L i t e r a t u r a.

M e t z i n g e r. Point Oil and Chem. Review 1936. **10** str. 18.

G a r d n e r. Physical and Chemical Examination of Paints Varnisches, Lacquers and Colors 1935.

W o l f f. Laboratoriumsbuch für die Lack und Farbenindustrie 1924. str. 93.

ZUSAMMENFASSUNG.

B e i t r a g z u r A n a l y s e v o n P i g m e n t l a c k f i r n i s s e n.

Es wird ein neues Verfahren angegeben zur Trennung der Pigmente vom Bindemittel in Email-und Oelfarben, Das Verfahren eignet sich sowohl für Oelfarben und gewöhnliche Emailfarben als auch für Glyptal-Emailen und zwar gleichwohl für die in Benzin und Terpentin löslichen, wie für diejenigen, die sich nur in Benzol und seinen Homologen lösen.

Des weiteren wird eine charakteristiche Reaktion der Ketonharze gegeben.

[4]) G a r d n e r H. A.,: *Physical and Chemical Examination, of Paints Varnisches, Lacquers, and Colors.* 1935.

[5]) Farben-Zg. **43**, 125. (1938).

[6]) Wyrób I. G. F. A.

MLECZKO KAUCZUKOWE

Metody otrzymywania i własności fizyko-chemiczne. Zagadnienie koagulacji i stężania mleczka

Le lait de caoutchuc. Méthodes de préparation et propriétés physico-chimigues. Les problèmes de la coagulation et de la concentration du lait de caoutchouc.

Inż. G. OPENHEIM
Delft

Nadeszło 3 marca 1938

Jednym z najcenniejszych związków syntetyzowanych przez świat roślinny i znajdujących szerokie zastosowanie w technice współczesnej jest węglowodór kauczukowy, związek blisko spokrewniony z gromadą terpenów, o wzorze sumarycznym $(C_5H_8)x$. Rośliny, mające własność wytwarzania tego związku, lub innych podobnych, znajdują się zarówno w pasie tropikalnym, jak i w obszarach o klimacie umiarkowanym; znaczenie techniczne, jako źródło kauczuku naturalnego, posiada gatunek *Hevea Brasiliensis* (*Euphorbiaceae*), którego ojczyzną jest dorzecze Amazonki i który jest główną rośliną kauczukonośną plantowaną w Indiach Wschodnich i na Półwyspie Malajskim. Informacje o innych gatunkach znaleść można np. w dziele K. Memmlera[1]).

Uprawa drzew kauczukonośnych i otrzymywanie mleczka kauczukowego.

Węglowodór kauczukowy i jego analogi występują w soku odpowiednich roślin jako suspensje lub emulsje, zbliżone zewnętrznie do mleka. Ten fakt jest źródłem nazwy soku: mleczko kauczukowe, lateks. Rośliny należące do gatunku *Hevea* są to potężne drzewa, o wysokości dochodzącej do 50 m, bogato ulistnione, wymagające starannej uprawy na odpowiedniej glebie i w odpowiednich warunkach klimatycznych. Hodowlę rozpoczyna się albo z nasion, albo z młodych szczepów, przy czym stosowana w latach ostatnich systematyczna selekcja osobników znakomicie powiększyła zbiór kauczuku. Przez pierwsze pięć lat byt plantacji opiera się na zasadzanych między drzewkami kauczukowymi innych roślinach użytecznych, jak np. na manioku, tytoniu itd. Systematyczne nacinanie drzew rozpoczyna się dopiero po pięciu latach. Węglowodów kauczukowy rozproszony jest w soku znajdującym się we wszelkich organach rośliny, jak np. w liściach, kwiatach, owocach, lecz stężenie największe osiąga w narządach wyspecjalizowanych, naczyniach. Naczynia te leżą, jako szereg pierścieni koncentrycznych nazewnątrz kambium, w warstwie kory. Ciągłość ich przerywana jest tylko pozornie przez promienie rdzeniowe. Wypływ mleczka osiąga się przez nacięcie kory. Przebieg syntezy kauczuku w organizmie rośliny nie jest jasny. Przypuszczenia Harriesa[2]), który wiąże genetycznie kauczuk z pewnymi węglowodanami i przewiduje polimeryzację w samym soku nie są ogólnie przyjęte. Również nie jest wyjaśniona rola kauczuku w metabolizmie rośliny. Przypuszczano, że mleczko służy do obrony rośliny przed mikroorganizmami lub owadami, że jest środkiem dla szybkiego zabliźniania ran, że ma być urządzeniem dla transportu materiałów odżywczych i zapasowych, że wreszcie potrzebne jest roślinie dla przechowywania zapasów wody. Gatunek *Hevea Brasiliensis* cechowany jest t. zw. reakcją na nacinanie (*wound response*), która polega na zwiększaniu ilości wypływającego mleczka w początku systematycznego nacinania. Własność ta stoi w sprzeczności z cytowanymi tu teoriami roli fizjologicznej mleczka i pozwala raczej przypuszczać, iż mamy tu do czynienia z wydzieliną czy wydaliną rośliny, końcowym produktem metabolizmu.

Metody otrzymywania mleczka oparte są na reakcji na nacinanie. Oto schematyczny opis jednej z metod stosowanych dziś szeroko na plantacjach: pięcioletnie drzewka nacinane są po raz pierwszy, w ten sposób, iż uformowany zostaje rowek, pochylony pod pewnym, niewielkim kątem do poziomu (np. 35^0), którego długość nie przekracza $1/4$ średnicy drzewa. Górny koniec rowka znajduje się na wysokości około 70 cm, dolny zaś połączony jest za pomocą pionowo wyciętej w korze rynienki z aluminiowym naczyniem ustawionym u podstawy drzewa. Pochyły rowek poszerzany jest systematycznie, gdyż codziennie, lub co drugi dzień, usuwany jest u dolnego brzegu rowka skrawek kory szerokości około 1,5 mm. Po pewnym czasie usunięty zostaje w ten sposób pas kory aż do podstawy drzewa. Wówczas powtarza się te same manipulacje w innym odcinku kory. Jest jasnym, iż po pewnym okresie nacinania usunięta zostaje cała kora od podstawy drzewa aż do mniej więcej 70 cm wysokości pnia. Regeneracja jest jednak względnie szybka i po czterech—ośmiu latach przystępuje się do nacinania na powierzchni świeżo narosłej kory. Ilość mleczka, które wypływa z rany jest z początku niewielka, lecz w miarę nacinania zwiększa się, po czym osiągnięta zostaje równowaga. Ilość surowego kauczuku otrzymywanego przy jednorazowym nacięciu zależy od wielu czynników, i waha się od 10 g do 120 g.

Do naczynia, do którego spływa mleczko dodawane są naogół pewne środki dezynfekcyjne, jak roztwory sody, kwaśnego siarczynu sodowego, amoniaku, formaliny, dla zapobieżenia rozwojowi bakteryj i przedwczesnej koagulacji. Świeże mleczko to ciecz biała, o zapachu swoistym, o konsystencji zbliżonej do mleka, niezbyt lepka. Wypływające z drzew mleczko przelewane jest codziennie do większych naczyń i gromadzone z kolei w centralnych zbiornikach plantacji.

Mimo usiłowań normalizacji, szczegóły zbioru mleczka, jak np. częstość nacinania, kształt nacięć, okresy w których drzewa pozostawiane są w spoczynku traktowane są indywidualnie, w zależności od plantacji. Ogólną zasadą jest unikanie uszkodzenia warstwy kambium, ponieważ przynosi to za sobą głębokie zmiany w rozwoju drzewa i zmniejsza wydajność kauczuku. Ogólnie przerywa się zbiór mleczka w okresie t. zw. zimowania drzew, to znaczy, gdy zrzucają one liście. Ostrożne i systematyczne nacinanie, stosowane na plantacjach wydaje się nie przynosić roślinie większej szkody. Barbarzyńskie metody, stosowane przez tubylców Brazylii i Afryki, polegające na ścinaniu całych drzew i na zbieraniu wypływającego z nich mleczka, przyczyniły się do

[1]) K. Memmler. *The Science of Rubber*, New-York, 1934, str. 22 i nast.
[2]) Harries, Ber, **48**, 1198 (1915).

wyniszczenia niezmierzonych pozornie bogactw naturalnych Brazylii, która z czołowego producenta kauczuku w w. XIX zeszła na jedno z miejsc ostatnich w produkcji światowej w w. XX i nie odgrywa już roli ośrodka monopolizującego produkcję tego ważnego surowca. Metody te zresztą należą, jak się zdaje, do przeszłości, przynajmniej w odniesieniu do gatunków charakteryzujących się reakcją na nacinanie i produkujących mleczko dostatecznie płynne. Nawet w tych wypadkach, gdy system nacinania jest z tych, czy innych względów nieodpowiedni, unika się dawnych metod drastycznych, prowadzących do wyniszczenia drzew kauczukonośnych. Za przykład posłużyć może metoda zbioru gutaperki, węglowodoru blisko spokrewnionego z kauczukiem, polegająca na ekstrakcji liści *Pallaquium Oblongifolium*. Usuwanie liści nie przynosi roślinie tej większej szkody.

Chemizm mleczka kauczukowego.

Mleczko kauczukowe jest układem niezmiernie złożonym, zarówno ze względu na własności chemiczne, jak i na własności fizyko-chemiczne. Te ostatnie wypływają jednak niejako z chemizmu mleczka, który też zostanie przedyskutowany przed opisem własności fizycznych.

Na zasadzie wykonanych licznych analiz mleczka podaje się zazwyczaj skład jego, jak następuje[3]):

a) węglowodór kauczukowy: ok. 35%,
b) woda: . . . . ok. 60%,
c) substancje białkowe: . . ok. 2%,
d) estry kwasów tłuszczowych, wolne kwasy, alkohole jak fitosteryna i cholesteryna, lipiny: ok. 1%,
e) 1-metyloinozyt i jego pochodne: ok. 1%,
f) inne węglowodany, barwniki, taniny: rzędu setnych %,
g) związki mineralne: ok. 0,5%,
h) enzymy, fermenty.

Podane tu liczby służyć mogą tylko do ogólnej orientacji. Skład mleczka zależny jest od warunków biologicznych, (wpływ osobnika, klimatu, pory roku, gleby itd.), oraz od metody nacinania (rodzaj i częstość nacinania itd.). Poza tym, znajomość natury związków wchodzących, poza węglowodorem kauczukowym, w skład mleczka, jest raczej skąpa. Dla ścisłości podaję krótki opis współczesnych poglądów na substancje wchodzące w skład mleczka, a nie będące kauczukiem.

Substancje azotowe badane były przez Bishopa[4]) i współpracowników. Mają to być głównie substancje białkowe, należące do klasy proteinów; wyodrębniono więc globuliny i albuminy. Inni badacze[5]) mówią o białkach bardziej złożonych, jak np. o glukoproteidach. Dalej wspomnieć należy o innych związkach zawierających azot, jak o aminokwasach, metyloaminie, pochodnych cyjanowodoru itd. W skład pewnych białek mleczka wchodzić ma i siarka; ten pogląd nie jest jednak ogólnie przyjęty. Substancje o których tu mowa występują naogół w mleczku w stanie koloidalnym.

Kwasy, estry, alkohole i związki spokrewnione z tłuszczami, charakteryzujące się rozpuszczalnością w acetonie, zaliczane były dawniej do kategorii „żywic". Ważniejsze badania w tej dziedzinie ogłosili Whitby,[6]) Dolid, Yorsten[7]), Dekker[8]), Bruni[9]) i inni. Związki rozpuszczalne w acetonie, otrzymane z mleczka *Hevei*, charakteryzują się brakiem skrętności optycznej. Są to przeważnie estry kwasów: stearynowego, olejowego, linolowego, które w mleczku utrwalonym amoniakiem przechodzą w odpowiednie mydła. Kwasy tu wymienione stanowią przeszło połowę wyciągu acetonowego mleczka. Mają one wpływ na przebieg procesu wulkanizacji i na odporność kauczuku na działanie tlenu powietrza. Badania nad lipinami mleczka prowadzone były przez Rhodesa i Bishopa[10]). Związki rozpuszczalne w acetonie występują przeważnie w stanie koloidanym lub też jako suspensje, czy emulsje.

l-Metyloinozyt i jego homologi występują częściowo w roztworze właściwym, częściowo zaś związane są z resztkami białkowymi. Związek ten jest ciekawy, ze względu na możliwą łączność genetyczną z węglowodorem kauczukowym.

Z innych węglowodanów wykrytych w mleczku, wspomnieć należy o całym szeregu monoz z inwertem na czele. I te węglowodany związane są prawdopodobnie z resztami białkowymi. Barwnik, który nadaje żółty odcień kauczukowi spokrewniony jest z karotyną.

Garbniki występujące w niewielkich ilościach w mleczku badane były przez Arisha i Schweizera[11]).

Tak zwane związki mineralne mleczka badane są zwykle po spopieleniu materiału. W popiele wykrywa się naogół sód, potas, magnez, wapń, fosfór i siarkę a także, w śladach, mangan i żelazo. Te dwa ostatnie pierwiastki, a raczej ich tlenki, mogą mieć nader szkodliwy wpływ na kauczuk, ponieważ przyśpieszają one katalitycznie działanie tlenu powietrza. Siarka i fosfór są częściowo związane z organatami mleczka. Alkalia tworzą częściowo sole z wolnymi kwasami mleczka. Amoniak, używany do utrwalenia mleczka, wytrąca nierozpuszczalny fosforan amonowo-magnezowy, który stanowi blisko połowę osadu znajdującego się przeważnie w przechowywanym mleczku.

W świeżo otrzymanym mleczku wykryto cały szereg enzymów i fermentów; należą do nich koagulaza[12]), trypsyna[13]), oksydazy i peroksydazy[14]). W jakim stopniu zjawiska, jak ciemnienie mleczka, tworzenie się piany na powierzchni, zmiana stężenia jonów wodorowych, samorzutna koagulacja kauczuku, które szybko zachodzą w nieutrwalonym mleczku w klimacie tropikalnym, związane są z obecnością enzymów czy fermentów, w jakim zaś z rozwojem obecnych w mleczku drobnoustrojów, trudno jest stwierdzić. Szczególne zachowanie się tak zwanego mleczka B[15]), otrzymywanego przez zmieszanie świeżego mleczka z równą objętością wody o temperaturze 90°, w którym wspomniane procesy zachodzą ze znacznym opóźnieniem, zdaje się potwierdzać teorię działania enzymów.

---

3) Davis i Blake. *Chemistry and Technology of Rubber*. New-York, 1937, str. 600.
4) Bishop i i., Malayan Agr. J. **11**, 371 (1923); **13**, 154 (1925); **15**, 27 (1927).
5) Spence, Kratz. Kolloid Z. **11**, 61 (1912).
6) Whitby. India Rubber J. **70**, 775 (1925); Ind. Eng. Chem. **18**. 1168 (1926).
7) Whitby, Dolid, Yorsten. J. Chem. Soc. (London) **129** 1448 (1926).
8) Dekker. India Rubber J. **70**, 815 (1925).
9) Bruni. Giorn chim. ind. applicata **7**, 447 (1925);
10) Rhodes i Bishop. Quart. J. Research Inst. Malaya **2**, 125 (1930).
11) Arish i Schweizer. Arch. Rubbercultuur **5**, 334 i 357 (1921).
12) Spence. Biochem. J. **3**, 351 (1908); de Vries. Arch. Rubbercultuur **8**, 5 (1929).
13) Fluorens, George. Compt. rend. soc. biol. **75**, 493 (1913).
14) de Vries. Estate Rubber, 30.
15) Barowcliff. J. Soc. Chem. Ind. **37**, 218 T (1918).

W ł a s n o ś c i f i z y c z n e m l e c z k a.

Mleczko kauczukowe jest złożonym układem dyspersyjnym. Większość związków w nim występujących, z węglowodorem kauczukowym na czele, nie jest zdolna do tworzenia roztworów właściwych w wodzie. Fazą dyspersyjną jest roztwór wodny substancyj rozpuszczalnych (soli mineralnych, węglowodanów, aldehydów), tak zwane „serum" mleczka. W fazie rozproszonej znajdować się mogą zarówno suspensje czy emulsje, jak i związki znajdujące się w stanie koloidalnym, czy semikoloidalnym. Dodać należy, iż w technice przez serum rozumie się wszystkie ciała, które pozostają po oddzieleniu kauczuku od reszty mleczka i które zatem niekoniecznie tworzyć muszą roztwór właściwy. Węglowodór kauczukowy rozproszony jest w mleczku jako suspensja lub emulsja, wielkość cząstek której waha się od paru dziesiątych mikrona do pięciu mikronów, ilość zaś cząstek ma wynosić conajmniej sześćset milionów w cm^3 [16]).

Cząstki te mają kształt wydłużony, naogół gruszkowaty i znajdują się w ruchu Browna. Struktura ich jest bardzo złożona. Według teorii H a u s e r a i F r e u n d l i c h a, opartej na precyzyjnych pomiarach z zastosowaniem mikromanipulatora, wnętrze cząstek jest płynne. Jest to węglowodór kauczukowy o niskim stopniu polimeryzacji lub też roztwór wyższych polimerów w płynnym polimerze. Płynne wnętrze zawarte jest w twardej, elastycznej skórce, utworzonej z węglowodoru o wysokim stopniu polimeryzacji. Na powierzchni cząstki znajduje się silnie uwodniona warstewka substancyj zaadsorbowanych, jak ciał białkowych i „żywic", znajdujących się w stanie koloidalnym. Teoria ta nie jest ogólnie przyjęta. Silne pęcznienie cząstek pod działaniem rozpuszczalników kauczuku zdaje się zaprzeczać możliwości istnienia twardej skórki na powierzchni[18]). Według ostatnich prac w tej dziedzinie, znaczna większość cząstek mleczka posiada wymiary submikroskopowe; wszelkie wnioski o ich strukturze wewnętrznej mogą być oparte tylko na analogii. Kwestia ta nie jest dziś jeszcze ostatecznie rozwiązana.

Ciężar właściwy mleczka kauczukowego leży w granicach 0,98—0,95; wzrost zawartości kauczuku powoduje spadek ciężaru właściwego. Zwykle stosowane w technice pomiary areometryczne dają tylko wyniki orientacyjne, ze względu na wpływ napięcia powierzchniowego, które nie jest prostą funkcją zawartości kauczuku.

Lepkość mleczka, własność bardzo ważna w technice, uzależniona jest od bardzo wielu czynników. Świeże mleczko posiada lepkość równą około 130 jednostkom, gdy dla wody przyjmiemy 100. Wartość ta zresztą zależy od warunków biologicznych i od metody nacinania. Wzrost stężenia jonów wodorowych powoduje wzrost lepkości. Mleczko zadane dla utrwalenia amoniakiem posiada zatem lepkość niższą, niż świeży produkt. W mleczku takim lepkość wzrasta ze wzrostem zawartości kauczuku, przy czym powyżej 30% kauczuku wzrost ten jest bardzo gwałtowny[19]). Mleczko zmieszane z pewną odmianą kaolinu ulega ciekawemu zjawisku odwracalnej i izotermicznej zmiany lepkości, przy czym układ może być doprowadzony do stanu początkowego przez mechaniczne mieszanie. W technice często wysuwa się zagadnienie otrzymania mleczka o określonej lepkości, przy danym stężeniu kauczuku. Zagadnienie to rozwiązuje się opierając się na przykładach współczesnej chemii koloidów, przy czym stosowane są następujące zasady ogólne: wzrost wielkości cząstek kauczuku przez częściową aglomerację, lub przez wprowadzenie do układu substancyj adsorbowanych przez cząstki kauczuku powoduje wzrost lepkości mleczka; zwiększenie lepkości ośrodka dyspersyjnego przez zwiększenie stężenia substancyj rozpuszczonych powoduje wzrost lepkości mleczka, oraz w tym samym kierunku działa zmniejszenie objętości ośrodka dyspersyjnego, osiągane przez wprowadzenie do mleczka koloidu liofilnego.

Napięcie powierzchniowe mleczka również jest własnością o dużym znaczeniu technicznym, ponieważ wpływa na łatwość otrzymywania zawiesin ciał obciążających kauczuk w mleczku, a także na proces impregnacji tkanin, szeroko dziś stosowany w praktyce fabrycznej. W mleczku znajduje się cały szereg substancyj powierzchniowo czynnych; napięcie powierzchniowe świeżego mleczka wynosi około 38—40 dyn/cm^2. Wzrost stężenia kauczuku powoduje wzrost napięcia powierzchniowego. Metody „regulacji" napięcia powierzchniowego mleczka rozwinięte zostały również w ścisłym związku z teorią chemii koloidów. Dodać należy, iż zarówno w tym przypadku, jak i w przypadku „regulowania" lepkości zagadnienie nie jest łatwe, ponieważ stosowanie tej czy innej substancji uzależnione jest nietylko od jej wpływu na omawiane tu własności fizyczne mleczka, ale także od jej działania w czasie procesu wulkanizacji i od jej wpływu na własności otrzymanego kauczuku.

Określenie stężenia jonów wodorowych mleczka powodowało początkowo znaczne trudności. Dziś, pomijając dokładną metodę stosowania ogniwa antymonowo-kalomelowego, używa się wskaźników zaadsorbowanych w błonach nitrocelulozowych. *pH* świeżego mleczka wynosi około 7, przy czym o ile nie zachodzi rozwój bakteryj, wartość ta ulega niewielkiemu wzrostowi, dzięki ucieczce bezwodnika węglowego. Po paru godzinach jednak stężenie jonów wodorowych wzrasta ($pH=6,9\div6,7$), i zaczyna się samorzutna koagulacja kauczuku[20]). *pH* mleczka utrwalonego za pomocą amoniaku wynosi około 11. Mówiąc o stężeniu jonów wodorowych, wspomnieć należy, iż cząstki kauczuku w mleczku opatrzone są ładunkiem elektrycznym o znaku ujemnym. Ładunek ten uzależniony jest od selekcyjnej adsorbcji jonów na powierzchni cząstek, które posiadają zatem charakter micelli.

Na zakończenie tego krótkiego przeglądu własności fizyko-chemicznych mleczka należy powiedzieć słów parę o próbach klasyfikacji tego złożonego układu: czy mleczko jest emulsją, czy suspensją? czy kauczuk w mleczku zachowuje się jak koloid liofilny, czy liofobny?

Streszczając pogląd H a u s e r a na strukturę wewnętrzną cząstek kauczuku, wspomniano, iż istnieją i inne hipotezy. B e u m é e - N i e u w l a n d[21]) przypuszcza, iż węglowodór kauczukowy znajduje się w postaci płynnych kropelek, otoczonych zaadsorbowaną warstewką substancyj rozpuszczalnych w acetonie; substancje białkowe tworzą suspensję, lub znajdują się w roztworze koloidalnym. Ponieważ niema bezpośred-

[16]) L a n g e l a n d. Ind. Eng. Chem. **18**, 174 (1936).
[17]) H a u s e r i F r e u n d l i c h. Kolloid Z. **36**, 17 (1925); H a u s e r, *Latex*, New-York, 1930, str. 56.
[18]) d e V r i e s. India Rubber J. **92**, 410 (1926); V o n W e i m a r n. Bull Chem. Soc. Japan, **3**, 157 (1928).
[19]) V a n R o s s e m. Chem. Weekblad, **20**, 125 (1923).

[20]) H a u s e r. Kautschuk, **3**, 304 (1927).
[21]) B e u m é e - N i e u w l a n d. Arch. Rubbercultuur, **13**, 555 (1929).

nich dowodów doświadczalnych, rzucających światło na budowę cząstek submikroskopowych, zatem trudno zaliczyć zdecydowanie mleczko do suspensyj, lub emulsyj; być może iż stanowi ono stopień pośredni między tymi dwoma systemami. Niezdolność skoagulowanego kauczuku do samorzutnego powrotu do stanu dyspersji, wrażliwość układu na działanie czynników koagulujących, ładunek elektryczny micelli —wszystko to są cechy koloidu liofobowego. Z drugiej strony, silne uwodnienie cząstek, a też silny związek skoagulowanego kauczuku z pewną ilością „serum" mleczka, które nie daje się usunąć w sposób mechaniczny— to znowu cechy koloidu liofilnego. Najbardziej trafny wydaje się pogląd Beumée-Nieuwlanda, który twierdzi, iż kauczuk w mleczku jest zasadniczo koloidem liofobowym, utrwalonym przez zaadsorbowany koloid liofilny. Dodać należy, iż trwałość mleczka jest zależna w wysokiej mierze od ładunku elektrycznego micelli i od ruchu Browna, którego skutkiem jest bardziej jednorodny rozkład fazy zdyspersowanej w fazie dyspersyjnej. Z tego punktu widzenia, wszystkie czynniki, wpływające na zmniejszenie ładunku elektrycznego cząstek (jak np. zmiana stężenia jonów wodorowych w roztworze, w kierunku spadku stężenia jonów wodorotlenowych), lub czynniki zmniejszające intensywność ruchu Browna, (jak np. wzrost rozmiaru micelli), będą sprzyjały procesowi koagulacji.

Koagulacja mleczka kauczukowego.

Mleczko kauczukowe nie jest układem bardzo stabilnym. Samorzutne procesy biochemiczne, wzrost temperatury, wstrząśnienia mechaniczne, przepływ prądu elektrycznego, dodatek kwasów, alkaliów, soli, wszystkie te czynniki powodują w większym lub mniejszym stopniu wyodrębnienie węglowodoru kauczukowego, w postaci nieodwracalnego żelu. Właściwa koagulacja poprzedzana jest z reguły przez zjawisko analogiczne do tworzenia śmietanki w mleku krowiem, polegającym na utworzeniu się dwóch warstw: górnej, o znacznym stężeniu kauczuku i dolnej, o stężeniu niewielkim. (Angielska nazwa *creaming* dobrze podkreśla tę analogię). Zjawisko to jest odwracalne i cząstki kauczuku w warstwie górnej nie tracą indywidualnej struktury i znajdują się w ruchu Browna. W miarę przebiegu procesu, poszczególne micelle zlewają się w grupy złożone ze zmiennej ilości cząstek, które można rozprowadzić po całym układzie przez mieszanie; zjawisko tworzenia się takich kłaczków jest jednak już nieodwracalne, ponieważ nie można spowodować rozpadu ich na poszczególne, tworzące je cząstki. Jednocześnie ruch Browna ulega częściowemu zahamowaniu. Proces koagulacji kończy się utworzeniem gąbczastej, porowatej masy, w której można jeszcze zauważyć indywidualne, tworzące ją micelle, ale której nie można przeprowadzić w stan początkowej dyspersji. Koagulum nie jest czystym chemicznie węglowodorem kauczukowym. Zawiera ono zmienną ilość innych substancji, występujących w mleczku i ulegających strąceniu w danych warunkach. Jest ono silnie uwodnione, przy czym około 10% wody, licząc na kauczuk, zdaje się być związane fizyko-chemicznie, ponieważ nie można usunąć wody tej przez mechaniczne prasowanie kaogulum. Mechanizm łączenia się micelli w „ciągłe" kaogulum nie jest jasny. O ile nie zostaje zastosowane intensywne rozrywanie i ściskanie koagulum, indywidualność cząstek jest zupełnie wyraźna. Zdawaćby się mogło, iż tworzenie masy kauczuku związane jest z łączeniem się i zlewaniem zaadsorbowanych na powierzchni cząstek substancyj białkowych czy „żywic". Jednakże zjawisko koagulacji zachodzi w zasadzie w ten sam sposób, o ile nawet substancje białkowe zostaną rozłożone przy pomocy trypsyny[22]).

Proces koagulacji kauczuku wiąże się zapewne ściśle z koagulacją substancyj białkowych mleczka, które pełnią zatem rolę koloidu ochronnego. Znany jest cały szereg faktów, które związek ten uwydatniają; a więc substancje białkowe mleczka, odpowiednio wydzielone, ulegają strąceniu w tych samych granicach stężenia jonów wodorowych, co samo mleczko[23]); substancje mające własność wytrącania białek powodują naogół i koagulację kauczuku z mleczka[24]); znaczna część białek mleczka wchodzi w skład koagulum, którego uwodnienie jest prawdopodobnie związane z ich obecnością[25]); koagulacja mleczka pozbawionego białek, przebiega w zasadzie analogicznie, lecz w innych nieco warunkach, niż to bywa normalnie; powtórne dodanie białek powoduje zwykły przebieg zjawiska.

Należy podkreślić również wpływ ładunku elektrycznego micelli oraz uwodnienia warstewki zaadsorbowanej[26]). Ilość zaadsorbowanych na powierzchni cząsteczki jonów wodorotlenowych zależy od stężenia jonów tych w „serum". Istnieje równowaga między jonami zaadsorbowanymi a jonami w roztworze. Przy $pH=4,8\div4,3$ układ osiąga t. zw. punkt izoelektryczny, zanika utrwalające działanie ładunku elektrycznego cząstek i następuje proces koagulacji. Zobojętnianiem ładunku elektrycznego wyjaśniane jest działanie koagulujące wielowartościowych jonów dodatnich, jak np. glinu toru, wapnia, strontu, baru itd. Selekcyjna własność adsorbcji jonów przez cząstki ulega zmianie, gdy *pH* układu zostanie w odpowiednich warunkach obniżone do wartości około 3. Wówczas następuje zmiana znaku cząstek i mleczko ulega koagulacji dopiero po dalszym obniżeniu *pH*[27]). Uwodnienie micelli posiada również wpływ stabilizacyjny; odwadniające działanie alkoholu lub stężonych alkaliów jest według de Vriesa i Beumée-Nieuwlanda[28]) powodem koagulacji mleczka pod działaniem tych substancyj. Nie została jeszcze rozwiązana kwestia, o ile samorzutna koagulacja mleczka, zachodząca pod zwrotnikami, uzależniona jest od działania enzymów, bądź zawartych w mleczku, bądź wytwarzanych przez procesy rozwojowe drobnoustrojów. Związany z samorzutną koagulacją wzrost stężenia jonów wodorowych może być jej bezpośrednią przyczyną.

Z omawianym tu zjawiskiem koagulacji łączy się ważny technicznie problem przechowywania mleczka w postaci jak najmniej zmienionej i stosowanych środków ochronnych. Te ostatnie podzielić można teoretycznie na trzy grupy; do pierwszej zaliczałyby się związki powodujące wzrost stężenia jonów wodorotlenowych; do drugiej—liofilne koloidy ochronne, o działaniu analogicznym do „białek" mleczka i do trzeciej wreszcie—środki o działaniu dezynfekcyjnym,

---

[22]) Whitby. Kolloid Z. **12**, 147 (1913).

[23]) Freundlich i Hauser. Kolloid Z. **36**, 24 (1925).

[24]) Scholz. Kautschuk, **4**, 5 (1928).

[25]) Freundlich i Hauser. l. c.; de Vries. India Rubber J. **94**, 490 (1937).

[26]) Krüyt, de Yong Z. Physik. Chem. **100**, 250 (1922).

[27]) Belgrave. Malayan Agr. J. **11**, 348 (1923).

[28]) de Vries i Beumée-Nieuwland. Arch. Rubbercultuur, **11**, 497 (1927).

zapobiegające przemianom biochemicznym. Idealny środek ochronny powinien w zasadzie działać we wszystkich wymienionych kierunkach i nie wpływać zupełnie na własności kauczuku, otrzymanego tym czy innym sposobem z mleczka. Praktycznie stosowane środki stabilizacyjne nie mają naogół tak wielostronnego działania i nie są bez wpływu na własności kauczuku. Tym niemniej trudnoby znaleść środek ochronny, któryby się dał podciągnąć bez zastrzeżeń do jednej tylko z grup wymienionych. Oto kilka przykładów stosowanych środków ochronnych: amoniak, (do 0,5% na ilość mleczka), który znalazł jaknajszersze zastosowanie dzięki intensywności działania ochronnego, łatwości z jaką się z mleczkiem miesza i z jaką się z mleczka daje usunąć, dzięki nieznacznemu tylko wpływowi na własności otrzymywanego kauczuku i względnej taniości. Obecność amoniaku w mleczku powoduje wzrost stężenia jonów wodorotlenowych. Poza tym, amoniak ma działanie dezynfekujące. Praktycznie, całe mleczko przywożone do Europy i innych krajów przemysłowych utrwalone jest amoniakiem. Podobne działanie posiadają wodorotlenki, węglany oraz sole innych słabych kwasów organicznych i nieorganicznych z alkaliami, lecz ze względu na szkodliwy naogół wpływ na kauczuk nie są one praktycznie stosowane. Liofilne koloidy ochronne stosowane są naogół przy procesach przerobu mleczka, w fabrykach. Jako przykłady posłużyć mogą substancje białkowe, jak kazeina, hemoglobina, klej kostny, węglowodany, jak gumy roślinne, dekstryny, pektyny i cały szereg innych substancyj, tworzących w wodzie liofilne roztwory koloidalne. Często używane są np. wyciągi z pewnych mchów i porostów, pochodne ciężkich kwasów tłuszczowych itp. Jako środki o działaniu zasadniczo dezynfekcyjnym wymienić należy kwaśny siarczyn sodowy, cyjanek potasu, boraks, fenole i ich nitro i chloropochodne, jak np. p-nitrofenol czy p-chlorometa-krezol, aldehydy jak formalina itp.

Powracając do zjawiska koagulacji, wymienimy jeszcze środki stosowane dla jej spowodowania; będą to głównie kwasy, przede wszystkim octowy (0,7%—1,0% na ilość mleczka), następnie mrówkowy; szerokie ich użycie na plantacjach oparte jest na ich właściwości wytrącania kauczuku o dobrych własnościach mechanicznych. W miejszej ilości stosowany jest, szczególnie ostatnio, kwas siarkowy, który jest tańszy, ale wytrąca kauczuk o gorszych własnościach mechanicznych, którego wulkanizacja trwa nieco dłużej. Dodać należy, iż każdy związek o funkcji kwasowej, przy pomocy którego można dostatecznie obniżyć *pH* mleczka może być stosowany do spowodowania koagulacji; znane i opisane jest więc działanie licznych kwasów nieorganicznych, jak solnego, fluorowodorowego, węglowego, siarkawego i organicznych, jak szczawiowego, mlekowego, cytrynowego itp[29]), lecz wszystkie związki te, albo ze względu na działanie na koagulum, albo ze względu na cenę, nie są praktycznie stosowane. W praktyce fabrycznej, do spowodowania koagulacji w ściśle określonych warunkach, używa się często roztworów soli o wielowartościowych jonach dodatnich, jak np. fluorokrzemianu sodu i magnezu, ałunu glinowego itd. Słynny para-kauczuk, produkowany przez tubylców Brazylii i odpowiadające mu gatunki kauczuku plantacyjnego, koagulowane są przez pewne składniki dymu produktów roślinnych (kwasy, fenole), w podwyższonej temperaturze. W laboratorium często używany jest alkohol etylowy.

[29]) de Vries. Estate Rubber.

Koagulacja kauczuku jako proces techniczny. Inne metody otrzymywania kauczuku z mleczka, lub zwiększania zawartości kauczuku w mleczku.

Przy otrzymywaniu kauczuku na plantacjach dąży się do jaknajbardziej kompletnego usunięcia kauczuku z mleczka, przy czym kształt i pokrój koagulum, przy założeniu, iż daje się z niego uzyskać dobry surowiec, są w zasadzie obojętne. Tak samo bez znaczenia są i inne szczegóły procesu, jak czas i temperatura itd., o ile oczywiście nie wpływają na koszt otrzymywania kauczuku. Podstawą jest z reguły mleczko, zadane niewielką ilością środków ochronnych. O ile, według współczesnych metod, prowadzi się fabrykację gotowych przedmiotów kauczukowych wprost z mleczka, nie przechodząc przez stadium kauczuku surowego, wówczas wszelkie szczegóły procesu, które wpływają na kształt i pokrój koagulum, muszą być wzięte przede wszystkim pod uwagę. Materiałem wyjściowym nie jest tu naogół pozbawione niemal domieszek, świeże mleczko, lecz mieszanina dyspersji kauczuku i środków dodawanych dla przeprowadzenia wulkanizacji (siarki, przyśpieszaczy), środków obciążających itd. Mieszaniny takie zawsze zawierają środki ochronne, naogół o charakterze koloidów liofilnych.

Dwa głównie dziś produkowane gatunki kauczuku to t. zw. ,,krepa'' kauczukowa (*pale crêpe*) oraz ,,kauczuk w arkuszach'' (*smoked sheet*). Produkcja ,,krepy'' prowadzona jest w sposób następujący: mleczko, zawierające niewielką ilość substancyj ochronnych, jak amoniaku czy sody, rozcieńczone zwykle do 15% zawartości kauczuku, poddawane jest działaniu kwasu w wielkich zbiornikach. Ilość kwasu jest niewielka, to też proces trwa kilkanaście godzin. Wypływające na powierzchnię płynu koagulum poddawane jest myciu i przeróbce mechanicznej na zespołach młynów walcowych. Kauczuk jest nietylko prasowany, ale i rozrywany, ponieważ walce młynów posiadają różne szybkości obwodowe. Produkt suszony jest w temperaturze pokojowej i pakowany. Arkusze ,,krepy'' są porowate i grubość ich jest rzędu paru dziesiątych milimetra. Zwykle prasowane są one na młynach po kilkanaście sztuk i otrzymane zespoły mają parę centymetrów grubości. ,,Krepa'' zawiera większy procent kauczuku niż inne gatunki, ponieważ składniki serum ulegają częściowo usunięciu podczas mycia na walcach. Kolor produktu jest mleczno biały, przy czym często do mleczka dodawane są środki odbarwiające jak np. kwaśny siarczyn sodu.

,,Kauczuk w arkuszach'' otrzymuje się analogicznie do ,,krepy''. Koagulacja odbywa się jednak w naczyniach o ściśle określonej powierzchni i koagulum jest tylko prasowane na młynach; szybkości obwodowe walców są w tym wypadku równe. Część składników serum zostaje usunięta w czasie t. zw. dojrzewania kauczuku. Polega ono na moczeniu kauczuku w wodzie w ciągu kilkunastu godzin, przy czym zachodzą również procesy biochemiczne, w rezultacie których substancje białkowe ulegają cześciowemu rozłożeniu. Produkty rozkładu białek mają przyśpieszający wpływ na proces wulkanizacji. Arkusze mają grubość paru milimetrów; suszenie w zwykłych warunkach atmosferycznych trwałoby zbyt długo, to też proces ten prowadzony jest w temperaturze około 60°, w produktach spalania pewnych substancyj roślinnych. Część składników dymu zostaje zaabsorbowana przez kauczuk. Substancje te, o charakterze fenoli,

opóźniają proces utleniania i dezintegracji kauczuku. Gotowy produkt ma barwę żółtawą i jest lekko przeświecający.

Nawiązując do metod „regulowanej" koagulacji, stosowanej w procesach fabrycznych streścimy tylko te, które są szczególnie ciekawe teoretycznie; zagadnienie to jest zbyt obszerne i przekracza ramy artykułu. A więc błony kauczukowe o określonej grubości i o odpowiednim kształcie otrzymać można przez zanurzanie do mleczka odpowiednich form, pokrytych warstewką substancyj koagulujących, których rozpuszczanie powoduje koagulację kauczuku znajdującego się bezpośrednio przy powierzchni formy. Analogiczna metoda polega na wlewaniu mleczka do odpowiednich naczyń, których ścianki pokryte są również warstwą środków koagulujących. Zjawisko elektroforezy i odkładanie cząstek kauczuku na odpowiednio ukształtowanych elektrodach, lub na przesłonach porowatych otaczających elektrody jest również wykorzystywane technicznie do tego celu.

Koagulację w ściśle określonych warunkach temperatury, t. zw. opóźnioną, (*dormant coagulation*), spowodować można opierając się na następujących przesłankach: środki koagulujące, uprzednio wprowadzone do mleczka ulegają przemianom fizycznym, (np. sole ulegają rozpuszczeniu, pewne koloidy ochronne wytrąceniu skutkiem zmiany temperatury), lub chemicznym, jak hydrolizie lub utlenieniu po zmianie temperatury mleczka, skutkiem czego następuje przesunięcie *pH* i zjawisko koagulacji. Metoda koagulacji dwustopniowej, której pierwszą fazą jest przeprowadzenie kauczuku w makroskopowe kłaczki polegać może na użyciu mleczka zawierającego nadmiar środków ochronnych lub mleczka bardzo rozcieńczonego. Kłaczki otrzymane w ten sposób znajdują zastosowanie w pewnych procesach fabrykacyjnych, pozatym mogą być łatwo oddzielone od serum, np. przez odsączenie. Po wysuszeniu tworzą one t. zw. kauczuk w proszku (*rubber powder, crumb rubber*), który jest obecnie dość szeroko stosowany, obok „krepy" i „arkuszów". Istnieje zresztą cały szereg sposobów otrzymywania kauczuku w „proszku". Pewne polegają na mechanicznej peptyzacji zwykłego koagulum. Inne, na odparowaniu mleczka zadanego koloidami ochronnymi: mleczko rozpraszane jest przez specjalne dysze w komorach o podwyższonej temperaturze i ewentualnie obniżonym ciśnieniu[30]); podobny wynik osiąga się przez natryskiwanie mleczka na pas bez końca, który przechodzi przez komorę o podwyższonej temperaturze[31]).

Wspominano parokrotnie o metodach polegających na bezpośrednim otrzymywaniu wyrobów kauczukowych z mleczka, nie przechodząc przez stadium kauczuku surowego. Metody te zostały rozwinięte w ciągu ostatnich lat dziesięciu i w wielu wypadkach zastąpiły całkowicie lub częściowo dawne sposoby fabrykacyjne; przerób mleczka nie wymaga naogół tak kosztownej aparatury, jak przerób kauczuku surowego i daje niejednokrotnie wyniki lepsze, ponieważ kauczuk nie ulega w tym wypadku destrukcji związanej z „mastykacją" — procesem nieodzownym przy otrzymywaniu mieszanin surowca, siarki, przyśpieszaczy, materiałów obciążających itd. Z tego punktu widzenia mleczko stało się w latach ostatnich surowcem przemysłowym; ponieważ zawartość kauczuku nie przekracza 40%, zatem, dla potanienia transportu, wypracowano liczne metody częściowego usunięcia wody z mleczka. Najbardziej rozpowszechniona jest metoda odwirowywania mleczka, analogiczna do otrzymywania słodkiej śmietanki z mleka[32]). Przez zastosowanie specjalnych wirówek Alfa-Laval lub Sharpless uzyskuje się podwyższenie ilości kauczuku do 60%, a zarazem usunięcie znacznej części składników serum. Odparowanie częściowe wody z zadanego środkami ochronnymi mleczka, przy ciągłej zmianie powierzchni płynu jest podstawą otrzymywania 65% odwracalnej dyspersji kauczuku w wodzie.[33]). Zmiana warunków fizyko-chemicznych mleczka przez zwiększenie micelli kauczuku drogą adsorbcji dalszej ilości koloidów ochronnych powoduje jak wspomniano, tworzenie się w mleczku dwóch warstw: górnej, o zwiększonej ilości kauczuku i dolnej, którą stanowi niemal wyłącznie „serum". I ta metoda stężania kauczuku stosowana jest technicznie. Jako koloidy ochronne do naruszenia równowagi układu używane są głównie gumy roślinne (*Karaya, Tragacanth*), chociaż proces ten może spowodować każdy odpowiedni dodatek dowolnego koloidu liofilnego. Filtracja, przy stosowaniu specjalnych porcelanowych płyt filtrujących jest wreszcie ostatnią techniczną metodą zwiększania ilości kauczuku w dyspersji[34]).

Przemysł przerobu mleczka kauczukowego jest bardzo młody. Około 99% ogólnej ilości produkowanego kauczuku jest stale jeszcze przerabiane według dawnych metod, opartych na tym czy innym gatunku skoagulowanego na plantacji kauczuku surowego. Tym niemniej młody ten przemysł rozwija się bardzo szybko. Być może, iż lata najbliższe przyniosą dalszy jego rozwój. To, między innymi, jest przyczyną dla której powstający dziś wielki przemysł kauczuku syntetycznego zajmuje się nietylko produkcją gatunków analogicznych do surowego kauczuku, ale także wytwarza mleczko syntetyczne, stojące w pełnej analogii fizycznej z mleczkiem naturalnym.

Autor wyraża gorące podziękowanie Dr A. van Rossemowi, Dyrektorowi Holenderskiego Instytutu Kauczukowego w Delft za łaskawe pozwolenie korzystania z biblioteki Instytutu.

Inż. *G. Openheim*
Delft, luty 1938

30) Hopkinson. Gummi Ztg. **41**. 1223 (1927).
31) Pat. ang. 327451, 388341, 428320.
32) Utemark. Chem. Age **11**, 331 (1924).
33) Revertex, Hauser. Kautschuk, **3**, 4 (1927).
34) Pat, ang. 344875.

W SPRAWIE NOMENKLATURY GLIN — ALUMINIUM

W numerze 2 Przemysłu Chemicznego z r. 1938-go, prof. Jan Czochralski, w odpowiedzi prof. Tad. Estreicherowi, pisze: „Czy ktorykolwiek z autorów tej czy też podobnej nazwy (ostatnio Bełza) miał Al w rękach lub widział je na własne oczy, należałoby na razie jeszcze dowieść". Z uwagi tej wynika, że prof. Czochralski wątpi o tym, aby Śniadecki ew. inni chemicy polscy tych czasów mieli w swych rękach metaliczny Al. Ponieważ mam możność rozwiązania wątpliwości prof. Czochralskiego w tym względzie, śpieszę zakomunikować, że metaliczny Al był znany już Śniadeckiemu, jest on bowiem podany pod nazwą glinianu w dziale pierwiastków metalicznych Inwentarza Zakładu Chemii Uniwersytetu Wileńskiego z roku 1838, na str. 13-ej.

Oryginalny Inwentarz znajduje się w Państwowym Archiwum w Wilnie w aktach dawnego kuratorium szkolnego (uniwersyteckie).

Kazimierz Sławiński

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Główny Komitet Wykonawczy IV Zjazdu Chemików w Wilnie podaje do wiadomości informacje o warunkach zakwaterowania:

a) Hotele pierwszego rzędu: cena za pokój 1-osobowy od 3,50 do 8.50 zł., 2-osobowy od 5.50 do 18. zł.

b) Hotele niższej kategorii: za pokój 1-osobowy od 3 do 4.50 zł., za 2-osobowy od 5 do 7 zł.

c) Schroniska (sale wspólne): „Wilia"—Uniwersytecka 9, łóżka—1.20 zł. Sienniki—1 zł., S. S. Bernardynek—Św. Anny 13, łóżka 1.20 zł. Sienniki 1 zł., O. O. Karmelitów—Ostrobramska 12, łóżka 1 zł. Sienniki 0.70 zł.

Uwaga: Wobec ograniczonej ilości miejsc w hotelach i schroniskach, rezerwowanie winno nastąpić najpóźniej na dwa tygodnie przed terminem Zjazdu i wyłącznie na podstawie wpłaconych zadatków w wysokości 50% za cały pobyt. Adres: Warszawa, Politechnika, Polna 3. Pol. Tow. Chem., P. K. O. konto Nr. 505.

Ze Związku Chemików Polskich. W dniu 24—25 kwietnia r. b. odbył się w Warszawie wewnętrzno — organizacyjny IV doroczny Zjazd Związku Chemików Polskich. Obrady otworzył Prezes Z. Ch. P. dr. Z. Ledóchowski. W Prezydium zajęli miejsca p. p. dziekan prof. dr Alicja Dorabialska jako przewodnicząca, przedstawiciel Polskiego Towarzystwa Chemicznego prof. dr W. Lampe, Prezes Związku Inżynierów R. P. inż. J. Milewski oraz Prezesi Oddziałów Z. Ch. P.

Po przemówieniu p. prof. A. Dorabialskiej na temat: *Zarys historii ruchu organizacyjnego chemików w Polsce* oraz ogólnym sprawozdaniu z działalności Z. Ch. P. wygłoszonym przez prezesa dra Z. Ledóchowskiego, został wygłoszony przez p. prof. pułk. inż. Z. Woynicz-Sianożęckiego referat p. t. *Zastosowanie chemicznych środków bojowych i obronnych w czasie pokoju.*

Dalszym obradom przewodniczył p. dr J. Leśkiewicz zapraszając do prezydium prof. dra A. Skąpskiego i mgra St. Jóźkiewicza; sekretariat prowadziły mgr J. Iwanowska i J. Łojkuciówna. Uchwalono tezy dotyczące współpracy z pokrewnymi organizacjami chemicznymi w Polsce oraz spraw natury zawodowej i organizacyjnej.

Wybrano Zarząd Główny w składzie: Prezes — prof. dr A. Skąpski. V-Prezesi — dr Z. Ledóchowski i dr J. Leśkiewicz. Członkowie Zarządu: mgr W. Dmowska, dr Filipowicz, E. Rubaszkiewicz, mgr J. Iwanowska, mgr M. Falęcki, mgr J. Mijakowski, inż. E. Robak, mgr J. Kulesza.

Główna Komisja Rewizyjna: dr E. Becker, dr M. Krantz, mgr Prebendowski, dr J. Wojciechowska. Sąd Koleżeński: prof. dr S. Przyłęcki, prof. dr A. Dorabialska, mgr Jóźkiewicz, dr Jankiewicz-Wąsowska, dr Łukasiewicz.

Kongres Bezpieczeństwa Pracy, który odbył się w Warszawie 9, 10 i 11 kwietnia b. r. pod hasłem: *Warsztat wytwórczy—ośrodkiem kultury pracy,* wzbudził bardzo duże zainteresowanie.

28 Związków przemysłowych i z górą 200 przedsiębiorstw (w tym 183 prywatnych) wysłało swych przedstawicieli na Kongres w liczbie przeszło 400 osób, nie licząc tych, którzy zgłosili się na krótko przed otwarciem. Wysoki Protektorat nad Kongresem raczył objąć Pan Prezydent Rzeczypospolitej prof. Ignacy Mościcki. Przedstawicielem Pana Prezydenta na Kongresie był Minister O.S., M. Zyndram-Kościałkowski, przewodniczący Komitetu honorowego Kongresu.

Obecni byli: pp. dr E. Piestrzyński, v-minister O.S.—A. Roze, v-minister P. i H.—Sokołowski, v-minister P. i H. — Bobkowski, v-minister komunikacji, dr S. Hubicki, b. minister O. S.—dr W. Chodźko, b. minister Z. P.—gen. St. Roupert. przewodniczący Rady wychowania fizycznego.

Prezydium Kongresu ukonstytuowało się w sposób następujący: przewodniczący — inż. J. Jankowski, b. minister O.S.—zastępcy przewodniczącego: inż. A. Zalewski, nacz. dyr. Zakładów Ostrowieckich,— K. Korniłowicz, dyr. Inst. Spraw Społ.—członkowie prezydium: inż. D. Vaage, delegowany na Kongres przez Międzynar. Biuro Pracy, kierownik jego Sekcji pracy, red. nacz „Chronique de la Sécurité"—M. Klott, Główny Inspektor Pracy—St. Wańkowicz v-prezes Zw. Izb i Org. Roln.—dr Wł. Missiuro, doc. U. J. P.—inż. K. Jackowski, dyr. Muz. T. i P.,—inż. Wł. Kulczycki, kier. Sekcji bezp. pracy Z.U.S.—inż. A. Mazurkiewicz, kier. Wzorcowni urządzeń ochronnych—W. Adamiecki, v-dyr. Inst. Spraw Społ., sekretarz gen. Kongresu.

Otwarcia Kongresu dokonał p. minister M. Zyndram-Kościałkowski.

Krótkie przemówienie wstępne wygłosił przew. prez. p. inż. J. Jankowski, podkreślając, że zrozumienie idei bezpieczeństwa pracy znacznie wzrosło.

Zainteresowanie obecnym Kongresem przeszło oczekiwania jego organizatorów. Kongres zwołany został w dwojakim celu. Przede wszystkim, aby władze oraz ogół dowiedział się jak przedstawia się stan akcji bezpieczeństwa w Polsce, jaką przeszedł ewolucję, co stoi na przeszkodzie dalszemu rozwojowi akcji. Po drugie, aby można było wytyczyć kierunek dalszego rozwoju akcji, który dawałby rękojmię, że będzie się ona upowszechniać i stosować coraz bardziej racjonalne metody realizacji.

Kongres zwołany został pod hasłem: *warsztat wytwórczy—ośrodkiem kultury pracy.*

Wybiegamy tu poza problemy ściśle związane z techniką bezpieczeństwa i higieny pracy. Całkowite bowiem rozwiązanie tych problemów jest możliwe w oderwaniu od bardziej zasadniczych przekształceń w organizacji produkcji, polegających na należytym ustosunkowaniu się do zagadnienia pracy i człowieka.

Warsztat pracy nie może być traktowany li tylko jako narzędzie do osiągania dochodu ani też li tylko jako miejsce zarobkowania. Warsztat pracy winien być tak zorganizowany, aby każdemu pracownikowi dawał również zadowolenie, wynikające z przeświadczenia, że jego praca jest należycie szanowana, bowiem stanowi niezbędne ogniwo w racjonalnym funkcjonowaniu i rozwoju całego organizmu społecznego.

Następnie przystąpiono odrazu do obrad przewidzianych w programie.

Pierwszy dzień posiadał charakter sprawozdawczy. Inż. A. Zalewski wygłosił referat p. t. *Rozwój akcji bezpieczeństwa pracy w polskim przemyśle i rolnictwie.* Dyr. I.S.S. K. Korniłowicz scharakteryzował działalność instytucji urzędowych, społecznych i naukowych w dziedzinie bezpieczeństwa pracy.

W dyskusjach brali udział pp. A. Wierzbicki dyr. C. Z. P. P. — W. Rudniewski prez. C. Z. Sr. Dr. P.—St. Wańkowicz v-prez. Z. Izb i Org. Roln. — M. Majewski z Centr. Zj. Klas. Związ. Zaw. — A. Zdanowski i Fröhlich ze Związku Stow. Zaw. w Polsce.

W drugim dniu Kongresu wygłosili referaty pp. W. Adamiecki p. t. *Warsztat wytwórczy—ośrodkiem kultury pracy*; inż. A. Mazurkiewicz p. t. *Istotne elementy służby bezpieczeństwa pracy w zakładzie przemysłowym.* W dyskusjach zabierali głos m. i. pp. J. Gronwald, szef admin. Zakł. Ostrowieckich i p. Z. Leppert dyr. zakł. przem. „Karpiński i Leppert".

Popołudniu wygłosił referat inż. D. Goldberg dyr. Zw. Fabr. Dykt i Forn. na temat *Rola analizy wypadków w akcji zapobiegawczej.* W dyskusji zabrało głos 17 mówców.

W trzecim dniu obrad wygłosili referaty pp. W. Sławiński, kier. służby bezp. pracy w fabryce H. Cegielski w Poznaniu na temat: *Metoda tworzenia i popularyzacji instrukcyj bezpieczeństwa pracy* oraz p. inż. St. Zawidzki kier. ref. bezp. pracy w Zw. Papierni Pol. na temat „*Metody uświadamiania i propagandy bezpieczeństwa pracy w zakładzie przemysłowym*".

Zgłoszono 83 wnioski, które zebrano w 11 wniosków zasadniczych.

W czasie obrad Kongresu otwarte były trzy wystawy w gmachu Polskiego Towarzystwa Higienicznego, a mianowicie:

I—pod hasłem *Warsztat wytwórczy—ośrodkiem kultury pracy* wykonana z inicjatywy I. S. S. przez Muz. T. i P. jako wystawa objazdowa dla szkół zawodowych.

II—wystawa prac dypl. stud. wydz. Arch. P. W. wykonanych pod kierunkiem prof. A. Bojemskiego (katedra projektowania budowli dla handlu i przemysłu).

III—wystawa niektórych prac nadesłanych na konkurs rysunkowy dla dzieci ogłoszony w kalendarzu bezpieczeństwa pracy w 1938 r. wydanym przez I. S. S.

Wnioski uchwalone na Kongresie Bezpieczeństwa Pracy

I. Kongres Bezpieczeństwa Pracy stwierdza, że warsztat wytwórczy i każdy zorganizowany zespół powołany do wytwarzania dóbr i usług obok wypełnienia zadań gospodarczych odgrywa doniosłą rolę w życiu społecznym i kulturalnym. To też w interesie naszego kraju, w interesie jego pomyślnego rozwoju, zmierzającego do umocnienia stanowiska Polski w szeregu kulturalnych krajów świata leży, aby rolę tę nasze warsztaty wytwórcze wypełniały dobrze i z całym poczuciem odpowiedzialności, opierając się na następujących podstawowych zasadach:

1. Czas, w którym przebiega proces wytwórczy nie może być marnowany.
2. W czasie tym praca powinna się odbywać w warunkach zapewniających zdrowie pracownikowi.
3. W czasie tym należy: wzmacniać energię twórczą pracownika, wzmacniać jego poczucie odpowiedzialności wobec zbiorowości, wzmagać zamiłowanie do rzetelnej, porządnej i wytrwałej pracy, a przez wytworzenie odpowiedniej atmosfery pracy podnosić wartości moralne i kulturalne pracownika.

II. Kongres stwierdza, że organizacja służby bezpieczeństwa pracy w zakładzie przemysłowym powinna stanowić integralną część organizacji procesu wytwórczego. Formy tej organizacji muszą być dostosowane do indywidualnych potrzeb zarówno poszczególnych branż przemysłowych, jak i poszczególnych przedsiębiorstw. W organizacji służby bezpieczeństwa niezbędnym jest współudział fachowców z dziedziny higieny, fizjologii pracy i profilaktyki przeciwpożarowej.

III. W związku z procesem uprzemysłowienia kraju w szczególności zaś w związku z planową budową nowych ośrodków przemysłowych (C.O.P.) Kongres uważa za konieczne zwrócenie szczególnej uwagi na poziom kultury i higieny życia codziennego grup ludzkich, które w tych nowych ośrodkach przemysłowych będą zatrudniane.

W szczególności Kongres uważa za konieczne baczenie by przy wznoszeniu nowych warsztatów pracy nie pominięto zdobyczy techniki w zakresie bezpieczeństwa pracy, tak aby urządzenia i organizacja techniczna w tych nowych warsztatach w jak największej mierze eliminowała możliwość powstawania wypadków i chorób zawodowych.

IV. Wobec rozwoju akcji bezpieczeństwa pracy, opartej o czynnik finansowego zainteresowania tą akcją branż i przedsiębiorstw Kongres uznaje potrzebę rewizji dotychczasowego systemu n a d z o r u i k o n t r o l i nad warunkami bezpieczeństwa pracy w warsztatach przemysłowych i rolnych.

W szczególności Kongres wysuwa potrzebę zrewidowania zakresu działalności i funkcyj organów państwowych i ubezpieczeniowych, powołanych do nadzoru nad bezpieczeństwem w warsztatach pracy w celu ściślejszej koordynacji działalności tych organów i nowego ustalenia ich kompetencyj (inspekcja pracy, inspekcja rolnicza, inspeckja służby zdrowia, inspekcja ubezpieczeń społecznych, inspeckja budowlana).

V. Kongres uznając, że jednym z najważniejszych bodźców w zakresie akcji bezpieczeństwa pracy poszczególnych branż i przedsiębiorstw jest odpowiednia p o l i t y k a t a r y f o w a ubezpieczenia wypadkowego, uważa za konieczne dalsze zwiększenie elastyczności w wymiarze składek ubezpieczeniowych w zależności od akcji bezpieczeństwa pracy i jej wyników w różnych przedsiębiorstwach.

Jednocześnie Kongres uważa, że dla silniejszego podkreślenia roli ubezpieczenia wypadkowego w akcji bezpieczeństwa pracy konieczne jest wydzielenie części funduszów tego ubezpieczenia, jako trwałego narzędzia akcji zapobiegawczej.

VI. Uznając pogłębienie i szerzenie wiedzy o prawach rządzących czynnikiem ludzkim w pracy za jeden z podstawowych elementów skutecznej akcji bezpieczeństwa pracy, Kongres stwierdza potrzebę stworzenia odpowiednich podstaw finansowych, umożliwiających działalność n a u k o w o-b a d a w c z ą placówek, poświęconych tej dziedzinie.

W pierwszym rzędzie konieczne jest utworzenie przy jednej z Uczelni Wyższych zakładu i katedry fizjologii pracy, w celu pogłębienia studiów badawczych w tej dziedzinie jak również w celu stworzenia podstaw nauczania „o funkcjonowaniu ustroju ludzkiego w warunkach pracy" w szkołach technicznych i na studiach lekarskich.

VII. Kongres Bezpieczeństwa Pracy wzywa te związki przemysłowe, które dotychczas nie podjęły systematycznej akcji z wypadkami przy pracy, aby ją podjęły w jak najkrótszym czasie na wzór innych związków.

VIII. Wobec niezadawalającego stanu prac w zakresie opracowywania norm i szczegółowych przepisów bezpieczeństwa pracy dla różnych gałęzi produkcji, Kongres uważa za konieczne, aby do współpracy w wypełnianiu ram przepisów ogólnych bezpieczeństwa pracy wciągnięci zostali fachowcy, a to drogą włożenia na związki branżowe, prowadzące akcję bezpieczeństwa pracy, o b o w i ą z k u opracowywania norm i szczegółowych przepisów.

IX. Kongres uważa, iż moc prawna powinna być nadawana przez władze państwowe przepisom bezpieczeństwa nie bezpośrednio po ich opracowaniu, lecz po wydaniu ich najpierw jako „wskazówki" (odpowiednik niemieckich „Richtlinien") na kilkuletni okres próbny i po uwzględnieniu poprawek, jakie w tym czasie nasunęło życie.

X. Kongres stwierdza, że podstawą rajconalnej akcji zapobiegania wypadkom jest właściwa obserwacja i analiza przebiegu wypadków. To też jest rzeczą niezbędną, aby w każdym warsztacie wytwórczym zbierana była dokładna dokumentacja przebiegu wypadków i aby dokumentacja ta poddawana była rzeczowej analizie.

W związku z tym należy poddać rewizji dotychczasową metodę dokumentacji w celu możliwego jej uproszczenia i ujednolicenia.

XI. Kongres stwierdza, że racjonalny rozwój akcji bezpieczeństwa pracy wymaga, aby stosowane były właściwe środki uświadamiania dotyczące zasad bezpieczeństwa, higieny i kultury pracy wśród pracowników warsztatów wytwórczych, młodzieży szkół wszelkich stopni i rodzajów oraz najszerszych warstw ludności. Wśród środków akcji propagandowej należy uwzględnić przede wszystkim, z zachowaniem konieczności opanowania techniki stosowania tych środków, żywe słowo w postaci odczytów, kursów bezpośrednio lub przez radio, słowo drukowane w postaci ulotek, broszur, plakatów, z zachowaniem odpowiedniego poziomu fachowego i artystycznego oraz pokazy przy pomocy wystaw, przeźroczy i filmów.

Korozja działaniem gazów w przemyśle chemicznym i zapobieganie jej, oto temat wspólnych narad niemieckiego towarzystwa dla spraw aparatury chemicznej (Dechema), oraz towarzystwa badania zjawisk korozji i ochrony tworzyw przy Związku chemików niemieckich (V.D.I). Posiedzenia te odbędą się 9/VII. 38 w Bayreuth gdzie od 7—11 lipca obradować będzie kongres chemików niemieckich. (Reichsarbeitstagung d. d. Ch.).

Adres: Dechema. Berlin 4. 35. Postdamerstr. 111.

Drukarnia Techniczna, Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3/5, tel.: 614-67 i 277-98.